

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELLEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
 B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
 W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
 Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
 Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
 Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
 MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
 L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
 Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
 A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
 T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen,

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Sechsundvierzigster Band.

Mit 47 Figuren im Text und 6 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1905.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 31. Juli 1905.

	Seite
EDWARD CURTIS FRANKLIN, Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Mit 3 Figuren im Text. (17. Mai 1905.)	1
GREGORY PAUL BAXTER, Revision des Atomgewichtes von Jod. Zweite Mitteilung. (21. Mai 1905.)	36
G. I. PETRENKO, Über Silber-Aluminiumlegierungen. XII. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (23. Juni 1905.)	49
RUDOLF VOGEL, Über Gold-Zinnlegierungen. XIII. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (23. Juni 1905.)	60
GEORG GRUBE, Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Thallium. XIV. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (23. Juni 1905.)	76
C. H. MATHEWSON, Über die Verbindungen von Natrium mit Zinn. XV. Mit 3 Figuren im Text. (23. Juni 1905.)	94

Heft 2.

Ausgegeben am 19. August 1905.

F. W. KÜSTER, Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide. III. Mit 23 Figuren im Text. (14. Juni 1905.)	113
L. TSCHUGAEFF, Über komplexe Verbindungen der α -Dioxime. (6. Juli 1905.)	144
R. LUTHER und B. KRASNJAVI, Über komplexe Verbindungen der Kohlensäure mit Schwermetallen. (23. Juni 1905.)	170
HANS EGGLING und JULIUS MEYER, Über die Fluoride des Rubidiums. (9. Juli 1905.)	174
N. S. KURNAKOW und N. J. STEPANOW, Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei. Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln. (19. Juni 1905.)	177
W. HERZ und M. KNOCH, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. III. (23. Juni 1905.)	193
F. W. CLARKE, Über basische Substitutionen in den Zeolithen. (29. Juni 1905.)	197
F. A. GOOCH, Die Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung. Mit 2 Figuren im Text. (26. Juni 1905.)	208
R. HARMON ASHLEY, Die Bestimmung von Sulfiten durch Jod. (26. Juni 1905.)	211
CHARLES LATHROP PARSONS, Notiz über das Atomgewicht von Kohle und Beryllium. (10. Juli 1905.)	215

140520

Heft 3.

Ausgegeben am 2. September 1905.

	Seite
GEORG W. A. KAHLBAUM und E. STURM, Über die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes. Mit 2 Figuren im Text. (3. Juli 1905.)	217
ARTHUR ROSENHEIM und HANS J. BRAUN, Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs. (1. Mitteilung.) (14. Juli 1905.)	311
LOTHAR WÖHLER und JAMES KÖNIG, Die Oxyde des Palladiums. (10. Juli 1905.)	323
J. LEHN KREIDER, Das Verhalten der typischen wasserhaltigen Bromide beim Erhitzen in Bromwasserstoff. Mit 4 Figuren im Text. (10. Juli 1905.).	350

Heft 4.

Ausgegeben am 18. September 1905.

HERMANN GROSSMANN und FRITZ HÜNSELER, Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen. (24. Juli 1905.)	361
R. ABEGG und J. F. SPENCER, Zur Kenntnis der Thalliumoxalate. Mit 1 Figur im Text. (20. Juli 1905.)	406
K. MÜNKEMEYER, Über Tellur-Wismut. Mit 1 Figur im Text. (3. August 1905.)	415
S. E. MOODY, Jodometrische Bestimmung von Aluminium in Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat. (10. Juli 1905.)	423
ADOLF JUNIUS, Beiträge zur Kenntnis der Molybdate. (30. Juli 1905.)	428
RUDOLF RUER und MAX LEVIN, Zur Kenntnis der Zirkonschwefelsäuren. (12. August 1905.)	449
RUDOLF RUER, Das Zirkonoxychlorid als Mittel zum Nachweise der Zirkonerde. Mit 1 Figur im Text. (12. August 1905.)	456
W. HERZ und M. KNOCH, Notiz über das Molekulargewicht des Quecksilberjodids. (23. Juni 1905.)	460

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 46.

Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Von

EDWARD CURTIS FRANKLIN.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Der ausgesprochene Parallelismus zwischen den allgemeinen Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks und des Wassers ist vom Verfasser und seinen Mitarbeitern in früheren Mitteilungen betont worden.² Unter den verschiedenen Lösungsmitteln ist das Wasser charakterisiert durch seinen hohen Siedepunkt, hohe spezifische Wärme, hohe Verdampfungs- und Schmelzwärme, ferner durch hohen kritischen Druck und kritische Temperatur, grosse Assoziation im flüssigen Zustande, hohe Dielektrizitätskonstante, geringe Konstante der Siedepunktserhöhung, sowie durch die Fähigkeit, sich mit Salzen als Kristallwasser zu vereinigen; schließlich durch seine grosse lösende Kraft und dadurch, dass es, mit alleiniger Ausnahme der Blausäure, das stärkste bekannte Ionisationsmittel ist. Wässerige Lösungen von Salzen sind demnach im allgemeinen ausgezeichnete Leiter der Elektrizität.

Von allen bekannten Lösungsmitteln nähert sich das Ammoniak am meisten dem Wasser in all diesen Eigenschaften, die ihm seine einzigartige Stellung unter den Lösungsmitteln verleihen. Der Siedepunkt von flüssigem Ammoniak liegt zwar bei 33.6 unter Null; trotzdem erscheint er anormal hoch im Vergleich mit den Siede-

¹ Aus dem Manuskript des Verf. ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² FRANKLIN und KRAUS, *Am. Chem. Journ.* **20** (1898), 820 u. 836; **21** (1899), 8; **23** (1900), 277. — FRANKLIN und STAFFORD, *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 83.

punkten solcher Substanzen wie Methan, Äthylen, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Chlorwasserstoff usw.¹

Die spezifische Wärme von flüssigem Ammoniak und die Schmelzwärme des festen sind größer als diese Konstanten beim Wasser, während seine Verdampfungswärme mit alleiniger Ausnahme des Wassers die höchste von allen bekannten Flüssigkeiten ist. Die kritische Temperatur liegt anormal hoch, während der kritische Druck, die charakteristischere Konstante, höher ist, als bei irgend einer anderen Flüssigkeit, Wasser ausgenommen. Ammoniak ist eine assoziierte Flüssigkeit, deren Dielektrizitätskonstante ziemlich groß ist, wenngleich viel geringer als die des Wassers. Seine Konstante der Siedepunktserhöhung ist die geringste von allen Flüssigkeiten, nämlich 3.4, während diese Größe für Wasser 5.2 beträgt. In bezug auf die Fähigkeit, sich mit Salzen als Kristallammoniak zu vereinigen, kommt es dem Wasser gleich oder übertrifft es vielleicht noch. Als Lösungsmittel für Salze steht es hinter Wasser zurück, obwohl einige Verbindungen, z. B. Silberjodid sich viel reichlicher in Ammoniak als in Wasser lösen; die Lösefähigkeit für Kohlenstoffverbindungen des ersten übertrifft bei weitem die des letzteren. Schließlich zeigt das flüssige Ammoniak im hohen Grade die Eigenschaft eines ionisierenden Lösungsmittels, da die verdünnteren Ammoniaklösungen sogar bessere Leiter für Elektrizität sind als wässrige Lösungen gleicher Konzentration.

Es ist vielleicht nützlich hinzuzufügen, dass, abweichend vom Verhalten des Wassers, flüssiges Ammoniak oberhalb seines Gefrierpunktes kein Maximum der Dichte zeigt.

¹ Der anormal hohe Siedepunkt von flüssigem Fluorwasserstoff, seine offenbar vorhandene Assoziation, selbst im gasförmigen Zustande, seine Fähigkeit zur Vereinigung mit Fluoriden und die Tatsache, dass nach MOISSAN eine Lösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff ein guter Leiter der Elektrizität ist, haben den Verfasser zu der Annahme geführt, dass flüssiger Fluorwasserstoff mit Wasser und flüssigem Ammoniak zusammen als ausgezeichnetes elektrolytisches Lösungsmittel zu betrachten sei.

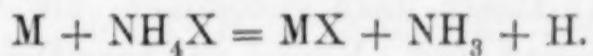
Einige vorläufige Versuche, die vor einigen Jahren mit Fluorwasserstoff ausgeführt wurden, haben gezeigt, dass es ein gutes Lösungsmittel ist. Kaliumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumchlorid, Natriumbromid, Natriumnitrat, Natriumchlorat, Kaliumbromat, Acetamid, Harnstoff und Kaliumsulfat sind reichlich darin löslich. Silbercyanid, Baryumfluorid und Kupferchlorid scheinen in gewissem Grade löslich zu sein, während Calciumfluorid, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Ferrochlorid, Merkurioxyd, Bleifluorid und metallischen Magnesium unlöslich sind.

Umsetzungsreaktionen zwischen den gewöhnlichen Salzen, Säuren und Basen im flüssigen Ammoniak.

Reaktionen zwischen Salzen. Die soeben auseinander gesetzte allgemeine Ähnlichkeit zwischen Ammoniak und Wasser führte FRANKLIN und KRAUS zu der Untersuchung, ob die gewöhnlichen Umsetzungsreaktionen in jenem Lösungsmittel ebenso verlaufen wie in diesem. Das war der Fall;¹ jedoch zeigte sich der interessante Unterschied, dass als Resultat von Abweichungen der Löslichkeitsreihenfolge in Ammoniak von der in Wasser viele Reaktionen in jenem Lösungsmittel eintreten, die in diesem nicht stattfinden, oder dass sie in den beiden Lösungsmitteln nach verschiedenen Richtungen verlaufen. Als Beispiel mag die Abscheidung der Sulfide der alkalischen Erden als weisse Niederschläge erwähnt werden, die eintritt, wenn Lösungen dieser Salze und Ammoniumsulfid zusammengebracht werden; hierher gehört auch die Fällung von Calciumchlorid beim Vermischen der Lösungen von Natriumchlorid und Calciumnitrat in Ammoniak.

Reaktionen zwischen Basen und Säuren. Soweit solche Verbindungen geprüft sind, lösen sich Metalloxyde oder Hydroxyde in flüssigem Ammoniak nicht. Andererseits lösen sich viele Säuren, sowohl Sauerstoff- als Halogensäuren, natürlich in Form ihrer Ammoniumsalze,² reichlich in Ammoniak. Diese Säurelösungen zeigen einige entschiedene Säureeigenschaften, nämlich die folgenden:

1. Sie entfärben Ammoniaklösungen des Phenolphthaleins, die durch Zusatz einer geringen Menge Basis alkalisch gemacht sind.³
2. Lösungen von Ammonsalzen in Ammoniak lösen Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Metallsalze auf, nach der allgemeinen Gleichung



3. Manche metallische Oxyde und einige basische Salze, die an und für sich alle in Ammoniak unlöslich sind, werden von

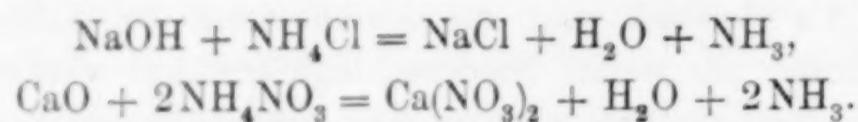
¹ *Am. Chem. Journ.* 21 (1899), 1.

² Die sauren Eigenschaften der Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen legen den Gedanken nahe, dass in analoger Weise in wässrigen Lösungen das Wasserstoffion mit Wasser zu OH_3^- vereinigt sein mag.

³ Es erscheint kaum notwendig, die Tatsache zu betonen, dass die Verbindung „Ammoniak“ keine Basis ist und dass es infolgedessen nichts Überraschendes hat, wenn die trockene Flüssigkeit auf Phenolphthalein lediglich lösend wirkt.

Lösungen der Ammoniumsalze aufgenommen. So z. B. fand DIVERS, daß Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und die Oxyde von Kobalt, Kupfer, Blei, Magnesium, Quecksilber, Cadmium und Zink in den Ammoniaklösungen von Ammonnitrat löslich sind, während der Verfasser diese Ergebnisse bestätigt hat und auch die Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in den Ammoniaklösungen anderer Ammoniumsalze als Nitrat feststellen konnte.

Es scheint deswegen, daß sich Basen in den Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen in analoger Weise lösen, wie unlösliche Basen in wässerigen sauren Lösungen gelöst werden, und zwar nach folgenden Gleichungen:



Selbst in wässerigen Lösungen treten bisweilen die sogenannten sauren Eigenschaften der Ammoniumsalze in die Erscheinung, wie z. B. besonders in den Lösungen von Magnesiumhydroxyd und von Merkuriammoniumverbindungen in wässerigen Lösungen von Ammoniumsalz.

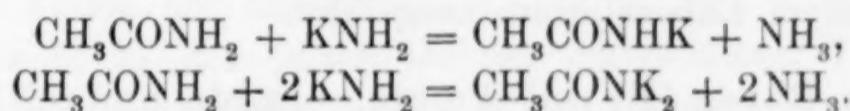
Reaktionen im flüssigen Ammoniak zwischen Verbindungen, die zu Ammoniak in demselben Verhältnis stehen, wie die gewöhnlichen Sauerstoffsalze, Säuren und Basen zu dem Wasser.

Nomenklatur. Um schon durch den Namen zwischen den Sauerstoff-Salzen, -Säuren und -Basen einerseits, und den Verbindungen andererseits, die zum Ammoniak in ähnlicher Beziehung stehen, wie diese Salze, Säuren und Basen zum Wasser, unterscheiden zu können, ist der Verfasser dazu gekommen, die Wasserderivate als Hydro-Salze, -Säuren und -Basen zu bezeichnen und zum allgemeinen Gebrauche die Namen Ammon-Salze, -Säuren und -Basen für die entsprechenden Ammoniakderivate vorzuschlagen.

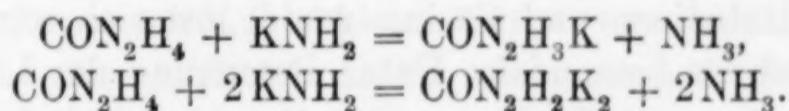
Kalumnitrat, Calciumsulfat und Natriumacetat sind dementsprechend Hydro-Salze, Kaliumhydroxyd und Calciumoxyd sind Hydro-Basen und Essigsäure und Schwefelsäure müssen als Hydro-Säuren bezeichnet werden; während Kaliumacetamid, Natriumsuccinimid und Quecksilberharnstoff Ammon-Salze sind. Natriumamid, Bleiimid und Merkurinitrid sind Ammon-Basen; Acetamid, Succinimid und Pikramid sind Ammon-Säuren.

Die Beziehungen der Halogen-Säuren und -Salze und der Sulfo-Säuren und -Salze zu Ammoniak sind ganz dieselben wie zum Wasser, nur sind natürlicherweise die Säuren in der Ammoniaklösung in Form von Ammoniumsalzen vorhanden.

Ammon-Salze. Der zutage tretende Parallelismus zwischen Wasser und seinen Abkömmlingen, den Hydroxyden und Oxyden, den Säuren und Säureanhydriden und den Hydrosalzen einerseits und Ammoniak mit seinen Abkömmlingen, den Metall-Amiden, -Imiden und -Nitriden, den Säure-Amiden, -Imiden und -Nitriden und den Ammon-Salzen andererseits, führte den Verfasser gemeinsam mit Herrn O. F. STAFFORD zu einem genaueren Studium einiger Reaktionen zwischen den sauren und basischen Amiden in Ammoniaklösungen.¹ Das Ergebnis dieser Untersuchung war, dass Säure-Amide, die die rote Farbe einer alkalischen Lösung von Phenolphthalein in flüssigem Ammoniak fortnehmen mit den löslichen Metall-Amiden reagieren, die mit demselben Indikator die charakteristische Rotfärbung geben, wobei sich Metallderivate der sauren Amide bilden, analog der bekannten Reaktion zwischen Säuren und Basen in wässriger Lösung. So z. B. reagieren Acetamid, eine Ammon-Säure, und Kaliumamid, eine Ammon-Base, miteinander in Ammoniaklösung unter Bildung von Kaliumacetamid, einem Ammon-Salz, nach den folgenden Gleichungen:



Harnstoff, das Ammonianalogon von Kohlensäure, reagiert mit Kaliumamid unter Bildung von Kaliumkarbamid:



Die löslichen von diesen Ammon-Salzen sollten, wenn die Analogie zwischen diesen Verbindungen und den Hydrosalzen wirklich im Wesen zutrifft, Lösungen geben, die gute Leiter der Elektrizität sind. Bisher ist in dieser Beziehung nur eine Verbindung geprüft worden. FRANKLIN und KRAUS haben gefunden, dass die Lösung von Succinimidquecksilber ein ausgezeichneter Leiter ist.²

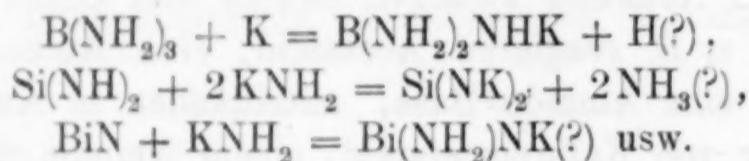
¹ *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 83.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* **27** (1905), 191.

Ammon-Salze, welche den Plumbaten, Aluminaten usw.
analog sind.

Einige Metallderivate des Ammoniaks,¹ z. B. die Silber-, Aluminium-, Kupfer- und Blei-Verbindungen lösen sich in überschüssigem Kaliumamid genau wie manche Metallhydroxyde und Oxyde sich in wässerigen Lösungen von Kaliumhydroxyd lösen. Die gebildeten Verbindungen stehen wahrscheinlich zum Ammoniak in demselben Verhältnis, in dem z. B. Kaliumnitrat zu Wasser steht. Bisher sind nur Versuche gemacht worden, eine dieser Verbindungen zu isolieren. Die Analyse einer unreinen Probe des Bleiderivats gab Resultate, die in roher Annäherung auf die Formel $PbNK.NH_3$ oder $PbNH_2.NHK$ stimmten.²

Andere Verbindungen, die zur Klasse der Ammon-Salze gehören, können wahrscheinlich dargestellt werden durch Einwirkung von metallischem Kalium oder von Kaliumamid auf die nicht metallischen Amide³ und Imide und vielleicht sogar durch Wirkung von Kaliumamid auf die Nitride nach den Gleichungen:



Eine Untersuchung dieser Klasse von Reaktionen wird augenblicklich in unserem Laboratorium ausgeführt.

Ammon-Basen (Metall-Amide, -Imide und -Nitride).

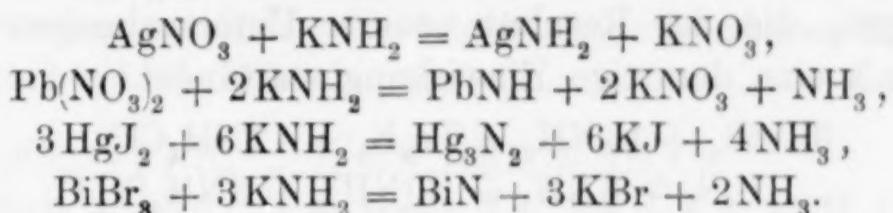
Wie unter den Hydrobasen nur die Alkalimetallhydroxyde in beträchtlichem Maße in Wasser löslich sind, so sind auch nur die Amide der Alkalimetalle in Ammoniak löslich. Nur das Kaliumamid (vielleicht auch Rubidium- und Cäsium-Amid) löst sich von den Ammonbasen reichlich in Ammoniak. Unter Benutzung der Löslichkeit des Kaliumamids hat der Verfasser eine Anzahl unlöslicher Metallderivate des Ammoniaks herstellen können durch Zusammenbringen löslicher Metallsalze mit Kaliumamid in Ammoniaklösung. Die neuen Substanzen werden so als Niederschläge erhalten, die gereinigt und analysiert werden können, wodurch ihre Identität nachweisbar ist. Es reagiert z. B. Kaliumamid mit Silbernitrat unter Bildung von Silberamid, mit Bleinitrat oder Bleijodid unter Bildung von Blei-

¹ Vergl. die folgende Seite.

² Vergl. unten S. 27.

³ Vergl. unten S. 8.

imid, und mit Merkurijodid und Wismutjodid unter Bildung von Merkurinitrid und Wismutnitrid. Diese Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen dargestellt, die vollkommen analog sind den Gleichungen, welche die Bildung unlöslicher Hydroxyde und Oxyde aus wässerigen Lösungen beschreiben.



Die neuen so erhaltenen Basen sind in Ammoniak unlöslich, lösen sich aber reichlich in Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen und werden durch Einwirkung von Wasser unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Die löslichen Glieder der Gruppe der Metallamide bilden Lösungen, die gute Leiter der Elektrizität sind. Sie rufen auch Farbänderungen in Ammoniaklösungen verschiedener Indikatoren hervor ebenso wie die Basen in wässriger Lösung.

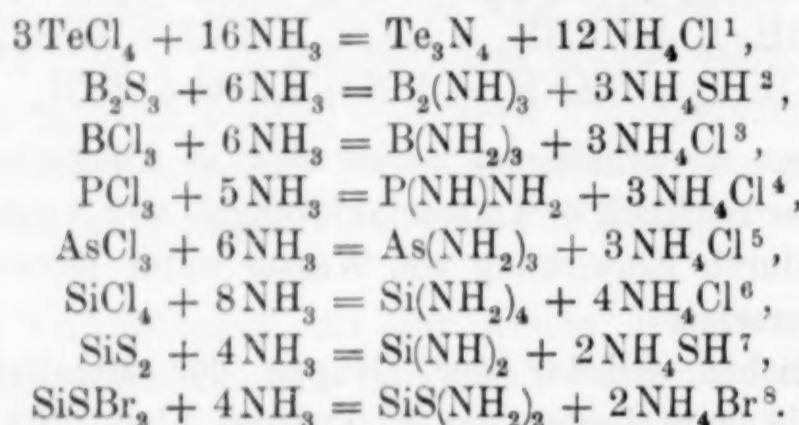
Ammon-Säuren (Säure-Amide, -Imide und -Nitride).

Die Säure-Amide und -Imide, die sich von den organischen Säuren ableiten, bilden eine sehr bekannte Gruppe von Verbindungen, da in der Tat jede bekannte Carboxyl- oder Sulfonsäure ein solches Amid gibt. Die Amide der anorganischen Säuren sind nicht so gut bekannt, obwohl in den letzten Jahren einige dieser Verbindungen dargestellt und untersucht sind¹ u. a. besonders die Amide der Schwefel- und Salpetersäure. Die Glieder der grossen Gruppe der Ammon-Säuren, wenigstens insoweit sie löslich sind, geben Lösungen in Ammoniak, die alkalische Phenolphthaleinlösungen entfärben, den elektrischen Strom leiten, (obgleich einige von ihnen, wie erwähnt werden muss, sehr schlechte Leiter sind,) und welche mit Metallamiden Verbindungen aus der Klasse der Ammonsalze geben.

Eine weitere Verbindungsklasse, die zu den Ammon-Säuren gehört, sind die Amide, Imide und Nitride der nicht metallischen Elemente. Ebenso wie Halogenderivate der stark elektronegativen Elemente, wie Arsen, Phosphor, Bor, Silicium usw. durch Ein-

¹ TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 2472; **26** (1893), 610. — HANTZSCH und HOLL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 3435. — RUFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2900. — THIELE und LACHMANN, *Lieb. Ann. Chem.* **288** (1895), 267. — FRANKLIN und STAFFORD, *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 95. FRANKLIN und KRAUS, *Journ. Am. Chem. Soc.* **27** (1905), 191.

wirkung des Wassers vollständig hydrolysiert werden, sollte man auch erwarten, dass diese Verbindungen im flüssigen Ammoniak vollständige Zersetzung erleiden unter Bildung von Verbindungen, deren Beziehungen zu diesem Lösungsmittel analog sind den Beziehungen der Produkte der Hydrolyse zum Wasser. Die folgenden Gleichungen, die das Resultat neuerer Untersuchungen darstellen, zeigen, dass eine derartige Einwirkung stattfindet.



Noch eine andere Klasse von Ammon-Säuren wird gebildet vom Pikramid⁹ (Trinitranilin), eine Verbindung, die zum Ammoniak in derselben Beziehung steht, wie Pikrinsäure zu Wasser. Ammoniak-lösungen von Pikramid sind ausgezeichnete Leiter der Elektrizität.

Ammonbasische Salze (Ammonolyse).

Die angeführten Reaktionen sind in ihrer Beziehung zum Ammoniak durchaus den Reaktionen analog, die bei der Behandlung dieser Substanzen mit Wasser auftreten. Solche Reaktionen können zweckmäßig als „ammonolytische“ bezeichnet werden, um ihre engen Beziehungen zu hydrolytischen Reaktionen zu charakterisieren. Diese ammonolytischen Reaktionen verlaufen sehr energisch zu Ende, ebenso wie die entsprechenden Reaktionen mit Wasser. Wie andererseits bekanntlich manche hydrolytischen Reaktionen zwischen gewissen Salzen und Wasser umkehrbar sind, so geben auch viele Salze von Quecksilber,

¹ METZNER, *Compt. rend.* **124** (1897), 32.

² STOCK u. POPPENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 399.

³ JOANNIS, *Compt. rend.* **135** (1903), 1106.

⁴ JOANNIS, *Compt. rend.* **139** (1904), 364.

⁵ HUGOT, *Compt. rend.* **139** (1904), 54.

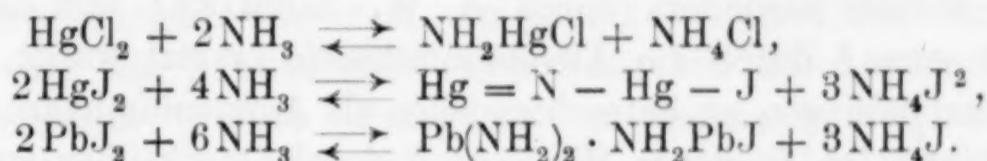
⁶ LENGFELD, *Am. Chem. Journ.* **21** (1899), 531 und VIGOUROUX u. HUGOT, *Compt. rend.* **136** (1903), 1670.

⁷ BLIX und WIRBELAUER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 4220.

⁸ BLIX, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 4219.

⁹ *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 102 und *Journ. Am. Chem. Soc.* **27** (1905), 197 u. 215.

Blei, Wismut und Aluminium bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak Niederschläge,¹ deren Menge bei Zusatz einer Ammon-base zunimmt und durch Zusatz eines Ammonium-, Hydro- oder Halogen-Salzes, oder einer Ammon-Säure verschwinden. Wenn z. B. Merkurichlorid, Merkuriiodid und Bleijodid mit flüssigem Ammoniak behandelt werden, so finden die folgenden umkehrbaren Reaktionen statt entsprechend den Gleichungen:



Die ammon-basischen Salze NH_2HgCl , Hg_2NJ und $\text{Pb}_2\text{NJ} \cdot 2\text{NH}_3$ erscheinen als feste Phasen, während die verbleibenden Komponenten des Systemes in der Flüssigkeit sind. Die Analogie zwischen diesen und den gewöhnlichen hydrolytischen Reaktionen ist offenbar.

Die Merkuri-Ammoniumverbindungen.

Die meisten der Ammon-Basen und Ammon-Salze werden in Gegenwart von Wasser vollständig in Hydrobasen oder hydrobasische Salze und Ammoniak hydrolysiert. Manche Quecksilberverbindungen und einige Silbersalze jedoch machen Ausnahmen von dieser Regel. Besonders können ammon-basische Salze von Quecksilber in Gegenwart von Wasser existieren und diese sind denn auch seit langer Zeit bekannt und in der Literatur als Merkuriammoniumverbindungen beschrieben.³

Die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurioxyd und Merkursalze lässt eine grosse Menge von Substanzen entstehen, über deren Konstitution die verschiedenartigsten Meinungen geäußert sind. KANE⁴ zeigte vor einigen sechzig Jahren, dass die frühere Annahme,

¹ Vergl. FRANKLIN und CADY, *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 512.

² FRANÇOIS, *Compt. rend.* **130** (1900), 332, hat gefunden, dass die Gleichung $2\text{HgJ}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{NJH}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{J}$ in wässriger Ammoniaklösung umkehrbar ist.

³ DAMMER, Handb. d. anorg. Chem. **2** II (1894), 896 und **4** (1903), 630; FEHLING, Handwörterbuch d. Chem. **5** (1890), 1091; LADENBURG, Handwörterbuch d. Chem. **10** (1892), 148; WATTS, Dikt. d. Chem. **3** (1892), 208.

⁴ Lieb. *Ann. d. Chem.* **18** (1836), 135 u. 288; Pogg. *Ann.* **42** (1837), 368 und *Ann. Chim. Phys.* **72** (1839), 342.

In der letzteren Arbeit macht KANE die folgenden Bemerkungen, die in diesem Zusammenhange von Bedeutung sind:

die Verbindungen von Merkurioxyd und Merkurisalzen mit Ammoniak seien einfache Additionsprodukte, in einigen Fällen offenbar falsch ist, denn, obwohl einige dieser Verbindungen eine derartige Konstitution besitzen können, ergaben seine Analysen des unschmelzbaren weißen Präzipitates für diesen Stoff die Zusammensetzung $\text{HgCl} \cdot \text{NH}_2$. Als Ergebnis seiner Untersuchungen schlug er seine Amidtheorie vor, die eine Zeitlang in beträchtlicher Gunst stand, später jedoch besonders durch A. W. HOFMANN¹ und besonders RAMMELSBERG² durch die Ammoniumtheorie ersetzt wurde, wonach diese Verbindungen zu betrachten seien als Ammoniumhydroxyd oder Ammoniumsalze, in denen Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist. Während nun in neuerer Zeit die Ammoniumtheorie für eine Erklärung des Verhaltens dieser Gruppe von Verbindungen, zu denen der unschmelzbare Präzipitat gehört, als nicht angemessen bezeichnet wurde,³ findet sie noch eine lebhafte Verteidigung durch Professor PESCI.⁴

Der Verfasser schlägt vor, die Ammoniumtheorie für die sogenannten Merkuriammoniumverbindungen vollständig zu verlassen und zu einer den modernen Forderungen entsprechend modifizierten Amidtheorie von KANE zurückzukehren, welche am besten geeignet ist, Bildung und Verhalten dieser Verbindungen völlig zu erklären. Danach können alle in der Literatur beschriebenen Merkuriammoniumverbindungen in drei Gruppen eingeteilt werden. 1. Ammon-basische Salze, 2. Merkurisalze mit Kristallammoniak und 3. Gemischte hydro- und ammon-basische Verbindungen.

1. Ammon-basische Salze. Der am besten bekannte Repräsentant dieser Klasse ist der unschmelzbare weiße Präzipitat,

“ . . . L'amidogène NH_2 peut se combiner avec les métaux; les amides métalliques ont une tendance singulière à se combiner avec les chlorures ou oxydes du même métal ou d'un métal de la même famille, et à former ainsi des corps qui ressemblent aux oxichlorures, aux sulfochlorures et aux oxy-sulfures.”

“ . . . $\text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{H}$, amidide d'hydrogène peut remplir des mêmes fonctions que l'eau, oxyde d'hydrogène soit comme une eau basique, soit comme eau de cristallisation; il peut également remplacer l'eau à laquelle Graham a donné le nom d'eau saline, dans certaines sels.

¹ *Jahresber.* 1856, 408.

² *Journ. prakt. Chem.* 146 (1888), 563.

³ HOFMANN U. MARBURG, *Ann. Chem.* 305 (1899), 198 und *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 126.

⁴ *Gazz. chim. ital.* 19, 505; 20, 485 und *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 361.

den man in der Literatur verschiedenartig formuliert findet, als Merkuriammoniumchlorid $\text{Hg}=\text{NH}_2-\text{Cl}$,¹ als Dimerkuridiammoniumchlorid $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, als Doppelsalz von Dimerkuriammoniumchlorid und Ammoniumchlorid $\text{NHg}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$ ² und als Merkurichloramid $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$.³ Die Untersuchungen des Verfassers zeigen, dass der unschmelzbare weisse Präzipitat und die damit verwandten Verbindungen als ammon-basische Salze zu betrachten sind, d. h. sie sind Verbindungen, die zum Ammoniak in derselben Beziehung stehen, wie die gewöhnlichen hydrobasischen Salze zum Wasser. Unschmelzbarer weisser Präzipitat ist demnach $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$, während die sogenannten Dimerkuri-Ammoniumsalze mit der allgemeinen Formel $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{X}$ zu bezeichnen sind, wo X irgend ein saures Radikal bedeutet.

2. Merkurisalze mit Kristallammoniak. Der schmelzbare weisse Präzipitat, sowie die entsprechenden Merkuribromid- und Merkurijodidverbindungen, die alle durch direkte Addition von Ammoniak an die entsprechenden Salze erhalten werden können, müssen in die grosse Klasse von Verbindungen eingereiht werden, die man am geeignetsten als Salze mit Kristallammoniak beschreibt. Schmelzbarer weisser Präzipitat ist demnach zu formulieren als $\text{HgCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ und nicht als Doppelsalz von Dimerkuri-Ammoniumchlorid und Ammoniumchlorid $\text{NHg}_2\text{Cl}\cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$,⁴ noch als Merkuri-Diammoniumchlorid $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$,⁵ obgleich diese letztere Formel wahrscheinlich die Art und Weise bezeichnet, in der das Kristallammoniak gebunden ist.

3. Gemischte hydro- und ammonbasische Verbindungen. In diese Klasse sind all die zahlreichen Quecksilberammoniakverbindungen aufzunehmen, die Sauerstoff enthalten, und die alle formuliert werden können als Verbindungen mit hydro- und ammonbasischen Resten. Eines der einfachsten Glieder dieser Klasse ist die Verbindung $2\text{HgO}\cdot\text{NH}_3$, die durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf Merkurioxyd entsteht. Die Beweise zugunsten einer der Formeln $2\text{HgO}\cdot\text{NH}_3$, $\text{HgO}\cdot\text{HgNH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{OH})_2\cdot 2\text{HgNH}$, $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{OH}$ oder $\text{HO}-\text{Hg}-\text{NH}-\text{Hg}-\text{OH}$, welche die Substanzen als ein gemischtes hydrobasisches und

¹ WATTS, Dikt. d. Chem. l. c.

² RAMMELSBERG, *Journ. prakt. Chem.* **146** (1888), 558 und PESCI, l. c.
DAMMER, l. c.

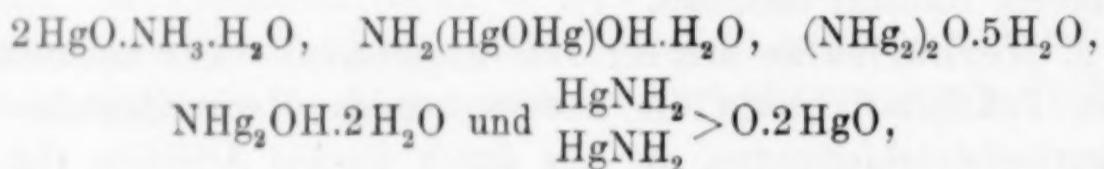
³ KANE, l. c. und HOFMANN und MARBURG, l. c.

⁴ RAMMELSBERG, l. c. und PESCI, l. c.

⁵ HOFMANN und MARBURG, l. c.

ammon-basisches Salz darstellen, scheinen ebensogut und sogar besser als die, welche der Verfasser in der Literatur zur Stütze der Formel $\text{NHg}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹ für wasserhaltiges Dimerkuri ammonium hydroxyd oder der Formel $\text{NH}_2(\text{HgOHg}) - \text{OH}$ ² für Oxydimerkuri Ammoniumhydroxyd, oder für die Formel $(\text{NHg}_2)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die in DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie³ unter den Dimerkuri-Ammoniumhydroxyden steht, finden konnte.

Ein anderes Glied dieser Gruppe, welches oftmals untersucht wurde, ist die Verbindung $2\text{HgO.NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gewöhnlich bezeichnet als MILLONS Base, bisweilen aber auch als das Hydrat dieser Base betrachtet. In der Literatur finden sich für diese Verbindungen mindestens fünf verschiedene Formeln:



in denen allen, die erste ausgenommen, die Substanz als eine Merkuri ammoniumverbindung formuliert ist. Von den zahlreichen möglichen Formeln, die die Verbindung als eine gemischte ammon-basische und hydrobasische Quecksilberverbindung darstellen, wählt man wahrscheinlich am besten einfach $2\text{HgO.NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder möglicherweise $(\text{HgOH})_2 \cdot \text{HgNH}_2 \cdot \text{OH}$ oder $3\text{Hg(OH)}_2 \cdot \text{Hg(NH}_2)_2$.

Ein anderes wichtiges Glied dieser Gruppe ist NESSLERS Niederschlag, der gewöhnlich als Jodid von MILLONS Base betrachtet wird. Der Verfasser ist der Ansicht, dass die Formel $\text{NH}_2 - \text{Hg} - \text{O} - \text{Hg} - \text{J}$, die diese Verbindung als gemischtes ammon-basisches und hydrobasisches Merkuri jodid betrachtet, Bildung und Verhalten von NESSLERS Niederschlag wesentlich besser wiedergibt, als die Formulierung als Oxydimerkuri-Ammoniumjodid $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{J}$, oder als hydratisiertes Dimerkuri-Ammoniumjodid $\text{NHg}_2\text{J.H}_2\text{O}$.

Es scheint sehr wahrscheinlich, dass viele der in der Literatur beschriebenen Ammoniumverbindungen ammon-basische und hydrobasische Gemische sind, welche in der Tat überhaupt nicht als feste Verbindungen existieren. Zweifellos wird die Anwendung der Prinzipien der Phasenregel auf diese Klasse von Substanzen, wie es

¹ WATTS, Dikt. d. Chem. I. c.

² LADENBURG, Handwörterb. d. Chem. I. c.

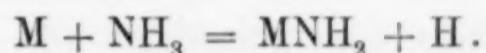
³ DAMMER II, 2 (1894), 897.

MILLER und KENRICK¹ für die gewöhnlichen basischen Salze vorgeschlagen haben, manche Aufklärung in dieses ziemlich dunkle Gebiet bringen.

Experimenteller Teil.

Die unten beschriebenen Versuche wurden angestellt, um festzustellen, ob neue metallische Amide, Imide oder Nitride herstellbar wären, durch Umsetzungsreaktionen zwischem einem löslichen basischen Amid, Kaliumamid, und Salzen anderer Metalle in einer Lösung von flüssigem Ammoniak.

Darstellung von Kaliumamid. Die Amide von Kalium und Natrium, die bei der vorliegenden Untersuchung des Verfassers und seiner Mitarbeiter benutzt wurden, stellten wir her durch Einwirkung von reinem flüssigen Ammoniak auf die Metalle,² wobei sich die blaue Lösung der Metalle langsam im Laufe von Stunden, Tagen oder sogar Monaten in Lösungen der Metallamide verwandelte, entsprechend der Gleichung:



Während des ersten Teiles der hier beschriebenen Arbeit zeigte es sich, dass in einzelnen Röhren, die Stückchen von Asbestfasern enthielten, welche durch die Filter hineingekommen waren, die zur Herstellung des Kaliumamids erforderliche Zeit in einzelnen Fällen wesentlich abgekürzt wurde. Dies legte die Anwendung einer katalysierenden Substanz zur Beschleunigung der Reaktion nahe. Als Katalysator erwiesen sich bald tauglich: schwammiges Platin und Eisenoxyd.³

Arbeitsmethode. Die Natur des Lösungsmittels und der metallischen Amide machten es notwendig, spezielle Methoden anzuwenden, die hier beschrieben werden sollen.

¹ *Trans. Roy. Soc. Canada* [2] 7 (1901), 35 und *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 259; siehe auch ALLAN, *Am. Chem. Journ.* 25 (1901), 307 und COX, *Z. anorg. Chem.* 40, 146.

² JOANNIS, *Compt. rend.* 112 (1891), 392 und FRANKLIN u. STAFFORD, *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 83.

³ FRANKLIN und KRAUS wurden während ihrer Versuche zur Messung der Leitfähigkeit von Natrium- und Kaliumlösungen sehr überrascht, zu finden, dass das Metall aus ihren Lösungen so schnell verschwand, *Am. Chem. Journ.* 23 (1900) 306; 24 (1900), 91. Sie bemerkten auch, dass grosse Quantitäten von Natriummetall, die sich in den Stahlvorratszyllinder befanden, in sehr kurzer Zeit in Natriumamid übergeführt wurden. Gegenwart von Platin Schwamm an den Elektroden und von Ferrioxyd im Zylinder erklären die schnelle Einwirkung.

A ist ein Stahlzylinder mit reinem Ammoniak, das vollkommen getrocknet wird durch Einbringen von metallischem Natrium in den Zylinder.¹ *FG* ist das Reaktionsrohr, das an den Auslaß der Ammoniakbombe mit Hilfe eines schmalen Bleirohres und elastischen Siegellackes befestigt ist.² Nachdem die Verbindung hergestellt

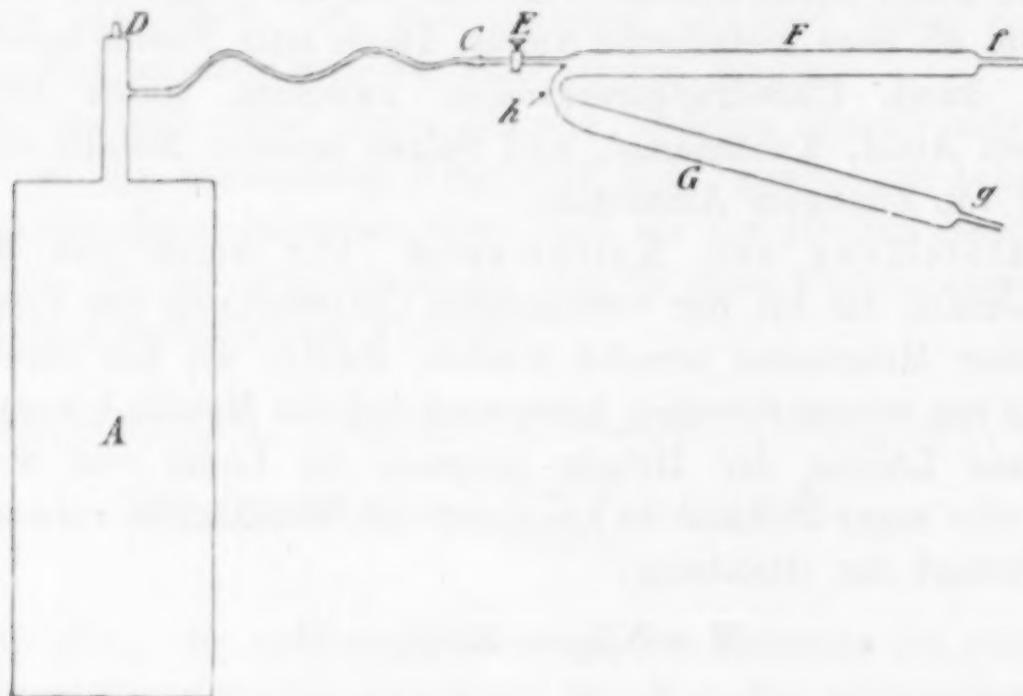


Fig. 1.

ist, wird ein langsamer Ammoniakgasstrom durch die Schenkel *F* und *G* geleitet, welche mit einem Bunsenbrenner so lange erhitzt werden, bis der Apparat vollständig trocken ist. Nachdem *f* durch einen Stopfen geschlossen ist, wird der Gasstrom durch *G* geleitet,

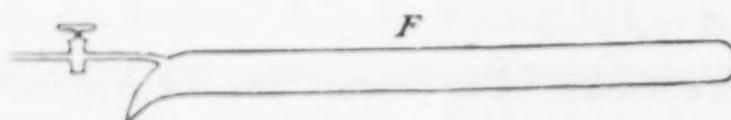


Fig. 2.

so dass er bei *g* austritt. Sodann wird reines, nicht oxydiertes Kalium mit einigen Milligrammen schwammförmigem Platin in *G* hineingebracht, hierauf wird *G* bei *g* abgeschmolzen, das Ende symmetrisch ausgeblasen und verschmolzen, um die Explosionsgefahr durch den später sich im Rohre entwickelnden Druck zu vermindern. Das Formen des geschlossenen Endes der Röhre wird vollendet durch momentanes Verschließen der Öffnung *f* mit dem Finger. Das Salz wird hierauf in den Schenkel *F* eingeführt, wenn zur vollständigen

¹ FRANKLIN UND KRAUS, I. c.

² JOANNIS, I. c.

Trocknung notwendig, in einem Ammoniakgasstrom erhitzt und die Öffnung *f*, wie bereits beschrieben, verschlossen, wobei der Druck zum Aufblasen des Endes *f* erhalten wird durch Entfernen des Hahnkükens aus dem Hahn *E* und Verschließen der Öffnungen mit Daumen und Zeigefinger. Schenkel *G* wird sodann in Eiswasser gestellt und Hahn *E*, sowie Ventil *D* geöffnet, bis dieser Schenkel ungefähr zu ein Viertel mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist, welches aus dem Vorratszylinder rasch überdestilliert. Die Gegenwart des schwammigen Platins vergrößert die Einwirkung des Metalles auf das Ammoniak so sehr, dass 1 g Kalium sich im Laufe von 15 Minuten in Kaliumamid verwandelt. Nachdem die Reaktion vollendet, und der Wasserstoff durch *E* herausgelassen ist, wird das Ventil *D* wieder geöffnet und soviel Ammoniak in den Apparat hineindestilliert, dass beide Schenkel beinahe zur Hälfte gefüllt sind. Nachdem Ventil und Hahn geschlossen sind, wird das Bleirohr bei *C* abgenommen, und wenn sodann das Salz in *F* gelöst ist und die beiden Flüssigkeiten homogen geworden sind, lässt man die Kaliumamidlösung aus *G* in die Salzlösung in *F* einfließen.

Nach sorgfältigem Durchschütteln mit dem Lösungsmittel lässt man den Niederschlag absitzen und gießt dann die Lösung vom Niederschlag in den Schenkel *G*. Hierauf destilliert man das Ammoniak vollständig von *G* nach *F* durch Eintauchen von *G* in lauwarmes Wasser und von *F* in Eiswasser. Das Rohr wird geschüttelt, um den Niederschlag vollständig mit der Waschflüssigkeit zu mischen, sodann lässt man ihn vollständig absitzen und gießt die obenstehende Flüssigkeit nach *G* zurück. Diese Operation wird so oft wiederholt, als zum vollständigen Auswaschen des Niederschlages erforderlich ist. Man lässt sodann die Flüssigkeit langsam durch *E* verdampfen, worauf die Röhren einzeln bei *h* abgeschmolzen werden. Wenn der Niederschlag sehr explosiv ist, kühlt man die beiden Schenkel in einem Bade von flüssigem Ammoniak und vollzieht die Trennung bei *h*, wenn der Niederschlag noch in dem Rohr von flüssigem Ammoniak bedeckt ist. Schenkel *F* mit der gewaschenen und getrockneten Substanz, der jetzt die in Fig. 2 dargestellte Form hat, wird an die Quecksilberpumpe angeschlossen, evakuiert und hierauf gewogen. Nachdem sein Inhalt herausgenommen ist, wird das Rohr nochmals evakuiert und gewogen, wobei sich das Gewicht der Substanz für die Analyse ergibt.

Wünscht man die Salzlösung in die Kaliumamidlösung hineingegossen, so benutzt man ein dreischenkliges Rohr in der folgenden

Weise (Fig. 3). Metallisches Kalium und Platinschwamm werden in den Schenkel *K* und das Salz in *G* eingeführt, wie beschrieben. Nach der Umwandlung des Metalles in Amid wird die Lösung vom Platinschwamm und Glasstückchen nach *F* abgegossen und das dritte

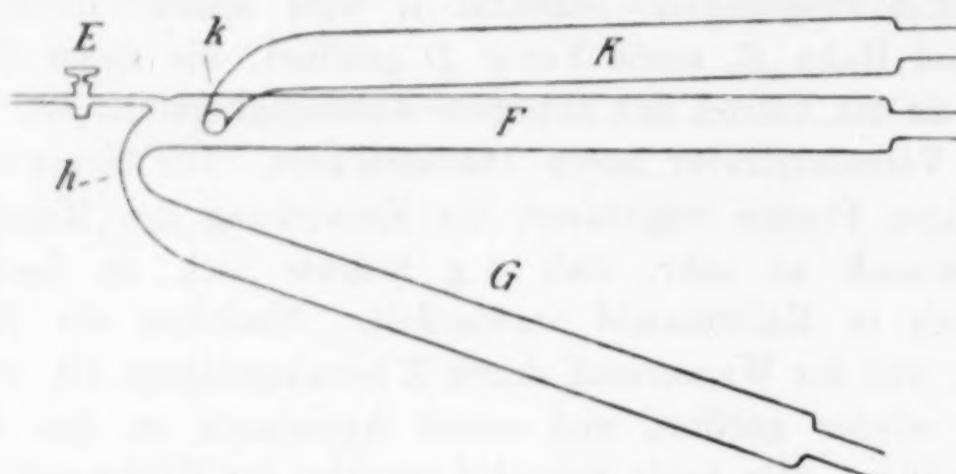


Fig. 3.

Rohr bei *k* abgeschmolzen. Die weiteren Operationen werden dann wie bereits beschrieben ausgeführt.

Versuchsergebnisse.

Silberamid AgNH_2 .

Wenn eine Lösung von Kaliumamid in einen Überschuss von Silbernitratlösung einfließt, scheidet sich ein rein weißer Niederschlag aus, der sich gut absetzt und durch Dekantation in der beschriebenen Weise ausgewaschen werden kann. Um die Explosion zu vermeiden, die sicher bei allen Versuchen, die 2 Arme des Rohres nach dem Trocknen des Silberamids zu trennen, erfolgt, wird der Schenkel *F*, der den Niederschlag unter einer hohen Schicht von flüssigem Ammoniak enthält, in ein Bad von flüssigem Ammoniak eingetaucht, um den inneren Druck auf Atmosphärendruck zu reduzieren. Hierauf öffnet man den Hahn *E* und schmilzt das Rohr bei *H* ab, worauf die Flüssigkeit in *F* sehr langsam durch den Hahn *G* entweichen kann und das verbleibende Gas durch Absaugen mit einer Sprengelpumpe entfernt wird. Um das Produkt zur Analyse aus dem Rohr zu entfernen, wird das Rohr in eine Klammer eingespannt und sodann eine kleine Quantität verdünnte Schwefelsäure so in das Rohr hineingegossen, dass sie nicht mit dem Amid in direkte Berührung kommen kann. Hierauf lässt man das Rohr

so lange stehen, bis das Amid zersetzt ist, und seine explosiven Eigenschaften verloren hat. Schliesslich lässt man die Schwefelsäure auf den Rückstand fliessen und nimmt die entstehende Lösung für die Analyse heraus. Ammoniak wurde nach der gewöhnlichen volumetrischen Methode bestimmt, Silber wurde als Chlorid gefällt und gewogen.

Aus einigen 20 oder mehr Versuchen zur Darstellung der Substanz für die Analyse, die meist mit heftigen Explosionen endeten, wurden die folgenden Resultate erhalten:

I.	0.484 g	Substanz	gaben	0.0609 g N	und	0.5505 g AgCl.
II.	0.340 g	„	„	0.0438 g N	„	0.3849 g AgCl.
III.	0.300 g	„	„	0.0382 g N	„	0.3434 g AgCl.
IV.	0.262 g	„	„	0.0318 g N	„	0.2992 g AgCl.
V.	0.549 g	„	„	0.0617 g N	„	0.6361 g AgCl.

Berechnet für AgNH_2 :	Gefunden in %					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
N	11.19	12.6	12.9	12.7	12.1	11.2
Ag	87.2	85.6	85.3	86.3	86.0	87.4

Die unter I, II, III und IV angegebenen Resultate sind an Präparaten ausgeführt, die aller Wahrscheinlichkeit nach nicht frei von absorbiertem Ammoniak waren, denn es zeigte sich bei dem Präparat V, dass nach Evakuierung bei Laboratoriumstemperatur ein fortgesetztes Pumpen unter sehr schwachem Erwärmen noch weiteres Gas aus dem Rohr entfernte. Die Röhren mit den Präparaten I und II wurden nicht evakuiert, sondern mit Ammoniak gefüllt gewogen. Es scheint nicht notwendig, die Einzelheiten für die Korrektionen dieser zwei Analysen zu geben, besonders, da die letzten drei Analysen über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel lassen.

Um zu verhüten, dass gute analytische Wagen der Gefahr einer Zerstörung durch Explosionen ausgesetzt würden, wogen wir das Silberamid in seinem Rohr auf einer alten Analysenwage, auf der das Gewicht nicht genauer als auf 2 mg festgestellt werden konnte.

Silberamid scheidet sich als rein weißer ziemlich voluminöser Niederschlag ab, der sich in Lösungen von Ammonsalzen löst. Er ist unlöslich in einem Überschuss von Silbernitrat und wird durch dieses Reagens auch nicht in ein basisches Salz verwandelt. In

überschüssigem Kaliumamid löst es sich reichlich, woraus wahrscheinlich auf die Bildung einer Verbindung wie Silberkaliumamid AgNH_2K geschlossen werden kann. Durch Licht wird der Niederschlag dunkel gefärbt; beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen und bleibt auf dem Boden der Röhre in Form einer mehr oder weniger stark missfarbigen, bisweilen schwarzen Masse zurück, die beim geringsten Anlaß mit der größten Heftigkeit explodiert. Während dieser Untersuchungen explodierten viele Röhren ohne angebbare Ursache, zerschmetterten die Aufbewahrungsrohre und schlugen Löcher durch mehrere Lagen von starken Handtüchern, die zum Schutze des Arbeitenden um das Rohr herumgelegt waren.

Die angeführten Analysen wurden alle an Silberamid aus Silbernitrat ausgeführt. Es ist vielleicht nicht unwichtig, festzustellen, daß die Bildung eines dem Aussehen nach identischen Niederschlages bei der Einwirkung von Kaliumamid auf eine Lösung von Silberjodid zeigt, daß die Reaktion zwischen einer löslichen Ammonbase und einem löslichen Silbersalz eine allgemeine ist.

Die Einwirkung von Kaliumamid auf Silbernitrat in einer Lösung von flüssigem Ammoniak wird demnach dargestellt durch die Gleichung:



Die Bildung einer explosiven Substanz durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Silberoxyd wurde von BERTHOLLET¹ vor über 100 Jahren festgestellt. Wegen ihrer außerordentlichen Instabilität jedoch konnte die Zusammensetzung der BERTHOLLETSchen Verbindung bisher noch nicht festgestellt werden, obwohl RASCHIG² aus der Bestimmung des Verhältnisses von Stickstoff zu Silber schloß, daß die Verbindung durch die Formel Ag_3N dargestellt werde.

Merkurinitrid Hg_3N_2 .

Merkurijodid ist reichlich in Ammoniak löslich unter Bildung einer dichten farblosen Lösung, wobei eine geringe Menge eines ammon-basischen Jodids ungelöst zurückbleibt, dessen Bildung durch Zusatz von Ammoniumjodid verhindert werden kann. Die so gebildete dichte Flüssigkeit ist ungleich der von FRANKLIN und KRAUS erhaltenen Flüssigkeit $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ ³ mit Ammoniak in allen Verhält-

¹ CRELLES Ann. 2 (1788), 390.

² Ann. Chem. 233 (1886), 93.

³ Am. Chem. Journ. 23 (1900), 299.

nissen mischbar. Merkuribromid ist gleichfalls in flüssigem Ammoniak sehr löslich, wobei sich ein in Ammoniumbromid lösliches ammon-basisches Salz ausscheidet. Wie Merkuriiodid, und anders als Merkurichlorid, bildet das Ammoniakadditionsprodukt von Merkuribromid in Gegenwart von überschüssigem flüssigem Ammoniak nicht zwei Phasen.

Wenn eine Lösung von Merkuri-Jodid oder -Bromid in eine überschüssige Lösung von Kaliumamid einfließt, bildet sich ein schokoladenfarbiger Niederschlag, der beim Stehen dunkler wird und sich aus einer voluminösen Masse in ein dichtes leicht auswaschbares Pulver verwandelt. Der Niederschlag ist in Überschuss von Kaliumamid unlöslich, durch überschüssiges Merkurisalz wird er in das weiterhin beschriebene ammon-basische Salz verwandelt. Er löst sich leicht in Ammoniaklösungen der Ammoniumsalze und in wässrigen Säurelösungen. Trockenes Merkurinitrid ist sehr explosiv, jedoch nicht so empfindlich wie das Silberamid. Es explodiert bei der Berührung mit Wasser und muß infolgedessen aus dem Rohr, in dem es dargestellt wurde, mit allen jenen Vorsichtsmaßregeln herausgebracht werden, die oben für die Entfernung des Silberamids angegeben sind. Eine Anzahl von Versuchen, diese Verbindung herzustellen, endete mit Explosionen.

Für die Analyse wurde die Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Quecksilber als Sulfid gefällt und das Ammoniak aus dem Filtrat abdestilliert. Folgendes sind die Analysenergebnisse:

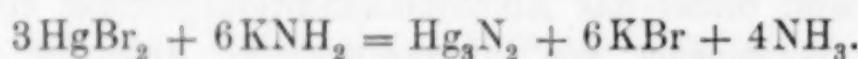
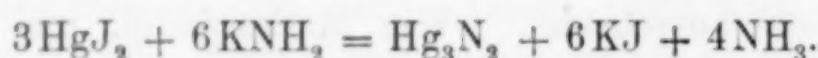
I.	0.208 g Substanz	gaben	0.2236 g HgS	und	0.0109 g N.
II.	0.4755 g	"	0.5145 g HgS	"	0.0233 g N.
III.	0.4512 g	"	0.4982 g HgS	"	0.0218 g N.
IV.	0.5254 g	"	0.5730 g HgS	"	0.0244 g N.
V.	0.5626 g	"	—		0.0245 g N.
VI.	0.4714 g	"	0.5180 g HgS	"	—
VII.	0.5844 g	"	0.6445 g HgS	"	0.0275 g N.

Berechnet für Hg_3N_2 :	Gefunden in %						
	I.	II.	III.	IV. ¹	V.	VI. ²	VII. ²
Hg 95.6	92.8	93.3	95.2	94.4	—	95.6	95.4
N 4.46	5.3	4.9	4.8	4.6	4.4	—	4.7

¹ Aus Merkuribromid hergestellt.

² Direkte Prüfung auf Jod zeigte, daß dies Element nicht in dem Präparat vorhanden war.

Merkurinitrid entsteht also aus Ammoniaklösungen nach den Gleichungen:



Da entgegengesetzte Feststellungen über die Existenz des Merkurinitrids sich in der Literatur finden, erscheint es angebracht, hier eine kurze Zusammenfassung über die früheren Untersuchungen dieses Stoffes einzufügen. Vor mehr als sechzig Jahren stellte PLANTAMOUR¹ durch Überleiten eines Ammoniakstromes über gefälltes Quecksilberoxyd bei 150° ein dunkelbraunes Pulver her, das er als Merkurinitrid betrachtete. Die Substanz wurde nicht analysiert, weil er nicht imstande war, die Produkte von beträchtlichen Quantitäten metallischen Quecksilbers und unveränderten Quecksilberoxyds zu befreien. PLANTAMOUR beschreibt Merkurinitrid als ein dunkelbraunes (flohbraunes) Pulver, welches beim Erhitzen in kleinen Mengen von der Gröfse eines Senfkornes heftig explodiert, fast so wie Stickstoffjodid.

In einem Auszug seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd wird angegeben, dass HIRZEL² Analysen ausgeführt habe, die die Formel Hg_3N_2 für PLANTAMOURS Verbindung bestätigen.

WEYL³ verwarf die Schlüsse von PLANTAMOUR und HIRZEL, dass das Produkt unreines Merkurinitrid mit metallischem Quecksilber und unverändertem Quecksilberoxyd sei und vertrat die Ansicht, dass die Substanz Sauerstoff enthielte. Weyl gibt an, dass er bei $80-85^\circ$ die Verbindung Hg_2NOH , bei 100° die Verbindung $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$ durch Einwirkung von Ammoniak auf Merkuroxyd erhalten habe.

Neuerdings erhitzten HOFFMANN und MARBURG⁴ MILLONS Base oder Merkuroxyd in einer Ammoniakatmosphäre und fanden in beiden Fällen, dass das Endprodukt eine leichte dunkelbraune, sehr explosive Verbindung der Zusammensetzung Hg_2NO sei. Sie waren nicht imstande, Merkurinitrid darzustellen.

¹ *Ann. Chem.* **40** (1841), 115.

² *Ann. Chem.* **84** (1852), 258.

³ *Pogg. Ann.* **121** (1864), 601; **131** (1867), 524.

⁴ *Ann. Chem.* **305** (1899), 204.

Merkurijodonitrid.

Ammon-basisches Merkurijodid Hg_2NJ oder $Hg - N - Hg - J$

(Dimerkuriammoniumjodid).

Wird eine Lösung von Kaliumamid zu einem Überschuss von Merkurijodid in flüssigem Ammoniak gegeben, so bildet sich ein rotgelber Niederschlag eines ammon-basischen Merkurijodides. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß der Inhalt der Gefäße gut gemischt wird und daß Merkurijodid im Überschuss vorhanden ist; sonst wird der Niederschlag durch Merkurinitrid verunreinigt. Während der Untersuchung dieses Stoffes trat die Vermutung auf, daß die Verbindung Hg_2NJ während des Auswaschens eine allmähliche Ammonolyse erleidet, so daß für die Analyse ein Gemisch entstünde, welches Merkurinitrid oder andere basischere Verbindungen als Hg_2NJ enthielte. Alle unten angeführten analytischen Resultate stehen mit dieser Annahme mehr oder weniger im Einklang. Die Analyse 5 jedoch, die an einer Probe des basischen Salzes ausgeführt wurde, bei deren Bereitung der Niederschlag besonders sorgfältig mit einem Überschuß von Merkurijodid geschüttelt war, und welche lange und sorgfältig ausgewaschen wurde, führte zu dem Schluss, daß die Resultate der früheren Analysen wahrscheinlich dadurch entstellt waren, daß die Einwirkung eines Überschusses von Merkurijodid auf den Niederschlag nicht mit genügender Sorgfalt durchgeführt war.

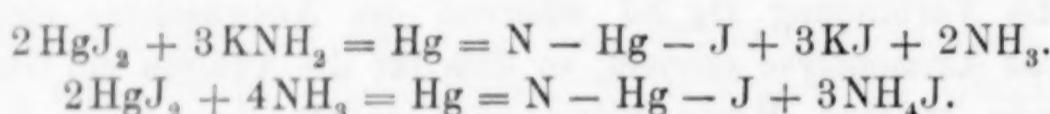
Für die Analyse digerierten wir die Substanz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und metallischem Zink zur Abscheidung des Quecksilbers. Sodann destillierten wir das Ammoniak ab und bestimmten es volumetrisch, während das Jod durch Kochen der sauren Lösung mit Ferrichlorid abgeschieden wurde.

- I. 0.7878 g Substanz gaben 0.6944 g HgS und 0.0228 g N.
- II. 0.7826 g „ „ „ 0.6810 g HgS , 0.0241 g N und 0.1720 g J.
- III. 0.4422 g Substanz gaben 0.0138 g N und 0.0940 g J.
- IV. 0.8720 g „ „ „ 0.0247 g N „ 0.1880 g J.
- V. $\frac{1}{4}$ von 1.7463 g Substanz gab 0.01183 g N und 0.1012 g J.
Ein weiteres Viertel von 1.7463 g Substanz gab 0.01175 g N und 0.1003 g

Berechnet für Hg ₂ NJ:	I.	II.	III.	IV.	V.
Hg 74.0	75.7	75.1	—	—	—
N 2.6	2.9	3.1	3.1	2.8	2.7
J 23.4	—	22.0	21.3	21.6	23.1

Eine Bestimmung des Quecksilbers in 82 mg des unlöslichen Niederschlages, der sich bei der Einwirkung vom flüssigen Ammoniak auf Merkurijodid bildet, ergab 78% Quecksilber. Es ist daher kaum mehr zweifelhaft, dass das Produkt der Ammonolyse des Quecksilberjodids $Hg = N - Hg - J$ ist.

Die Verbindung Hg₂NJ ist in Ammoniaklösung demnach dargestellt worden nach den Gleichungen:



Dieses ammon-basische Merkurijodid wird erhalten als ein dichtes menniggelbes Pulver, das in der ammoniakalischen Lösung von Ammonsalzen löslich ist und durch Kaliumamid sich in Merkurnitrid verwandelt. Es löst sich reichlich in wässerigen Lösungen von Ammonsalzen und geht durch verdünnte Salzsäure in ein Gemisch von Merkurichlorid, Merkurijodid und Ammoniumchlorid über. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr zersetzt es sich leicht, doch ohne Explosion und gibt dabei ein Sublimat von metallischem Quecksilber und Merkurijodid.

Die Verbindung Hg₂NJ wurde zuerst von WEYL¹ dargestellt durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das Quecksilberoxyjodid $3HgO \cdot HgJ_2$, welches bereitet wurde durch Zusammenschmelzen von Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid in den durch die Formeln bezeichneten Verhältnissen. WEYL beschreibt sein Produkt als ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen auf 130° explodiert.

Eine nicht explosive Verbindung derselben Zusammensetzung ist von FRANÇOIS² durch Einwirkung eines grofsen Überschusses von Ammoniakwasser auf Merkurijodid dargestellt worden. FRANÇOIS erhielt die wasserfreie Verbindung in Form von fast schwarzen Kristallen und hat weiterhin gezeigt, dass die Reaktion $2(HgJ_2 \cdot 2NH_3) + H_2O = Hg_2NJ \cdot H_2O + 3NH_4J$ in Wasser umkehrbar ist.

¹ I. c.

² Compt. rend. 130 (1900), 332 u. 571.

Merkuribromnitrid.

Ammonbasisches Merkuribromid Hg_2NBr oder $Hg-N-Hg-Br$
(Dimerkuriammoniumbromid).

Wird eine Lösung von Kaliumamid zu einem Überschuss einer Lösung von Quecksilberbromid gegeben, so bildet sich ein rein gelber Niederschlag eines ammon-basischen Merkuribromids, der sich auf dem Boden des Rohres bald als dichtes Pulver niedersetzt. Zuerst ist der Niederschlag immer mehr oder weniger mit dem braunen Merkurinitrid vermischt, das sich bei der Berührung der zwei Flüssigkeiten zusammen mit dem basischen Salz bildet. Wenn jedoch der Niederschlag mit überschüssigem Merkuribromid geschüttelt wird, so verschwinden nach einiger Zeit die braunen Teilchen und der ganze Niederschlag nimmt die rein gelbe Färbung des ammon-basischen Salzes an. Die Verbindung ist in Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen löslich und auch in wässerigen Säurelösungen. Kaliumamid verwandelt es in Merkurinitrid.

Für die Analyse wurde die Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der Lösung das Quecksilber als Sulfid abgeschieden. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde in zwei Teile geteilt und aus dem einen derselben das Ammoniak durch Kochen mit Kaliumhydroxyd ausgetrieben. Das Brom entfernten wir aus der anderen Hälfte als Bromsilber, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Ferrisulfat oxydiert war.

- I. 0.3230 g Substanz gaben 0.3049 g HgS. Eine Hälfte von 0.3230 g „ gab 0.0058 g N, die andere Hälfte gab 0.0570 g AgBr.
- II. 0.9176 g Substanz gaben 0.8686 g HgS. Eine Hälfte von 0.9176 g „ gab 0.01715 g N, die andere Hälfte gab 0.1623 g AgBr.

Berechnet für Hg_2NBr :	Gefunden in %:	
	I.	II.
Hg 81.0	81.4	81.7
N 2.82	3.46	3.74
Br 16.2	15.0	15.0

Diese Resultate, die an zwei ganz verschiedenen Präparaten erhalten wurden, sprechen nicht für eine reine Verbindung. Die zu niedrigen Resultate für Brom und der etwas zu hohe Quecksilber-

gehalt können veranlaßt sein durch Merkurinitrid, das sich entweder bildet beim Vermischen der Lösungen von Merkuribromid und Kaliumamid oder später durch Ammonolyse der basischen Verbindung während des Auswaschens des Niederschlages für die Analyse. Die zu hohen Werte für Stickstoff sind möglicherweise durch Gegenwart von absorbiertem Ammoniak zu erklären. Beide Proben wurden im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur getrocknet. Trotz dieser ziemlich unbefriedigenden Ergebnisse scheint kein Zweifel möglich, daß durch Einwirkung von Kaliumamid auf einen Überschuß von Merkuribromid in flüssigem Ammoniak sich ein ammonbasisches Merkuribromid bildet nach der Formel:



PESCI¹ hat Dimerkuriammoniumbromid hergestellt durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Merkuribromid.

Merkurichloramid. Ammon-basisches Merkurichlorid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HgCl}$.
(Unschmelzbarer weißer Präzipitat. Merkuriammoniumchlorid).

Läßt man flüssiges Ammoniak auf Merkurichlorid einwirken, so erhält man ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$,² das sich in flüssigem Ammoniak nur wenig löst. Die Verbindung ist bei niederen Temperaturen fest, schmilzt ungefähr bei 0° und bildet bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Ammoniak ein Zweiphasensystem. Bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck verliert die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ Ammoniak und verwandelt sich in den wohlbekannten schmelzbaren weißen Präzipitat $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Merkurichlorid bildet sich als Nebenprodukt eine geringe Menge eines weißen, in Ammoniak unlöslichen Rückstandes, der aber leicht von einer Lösung von Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak aufgenommen wird. Eine Probe der Substanz, die sich als der bekannte unschmelzbare weiße Präzipitat HgNH_2Cl erwies, wurde hergestellt durch Behandeln von 25 g Merkurichlorid mit überschüssigem flüssigem Ammoniak, Abgießen des Ammoniaks und der schweren Flüssigkeit $\text{HgCl} \cdot 12\text{NH}_3$ von dem Rückstand und Waschen desselben in der gewöhnlichen Weise.

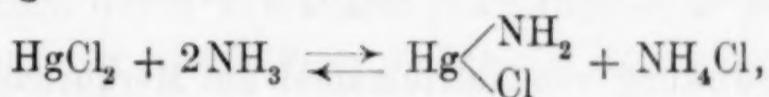
¹ *Gazz. chim. ital.* **19**, 509.

² FRANKLIN und KRAUS, *Am. Chem. Journ.* **23** (1900), 299.

I. 0.6825 g Substanz gaben 0.6291 g HgS. Die Hälfte von 0.6825 g „ gab 0.0194 g N, die andere Hälfte gab 0.2000 g AgCl.

Berechnet für NH ₂ HgCl:		Gefunden in %:
Hg	79.7	79.5
N	5.7	5.6
Cl	14.1	14.5

Flüssiges Ammoniak reagiert demnach mit Merkurichlorid nach der Gleichung:



welche auf das Verhalten dieses Salzes gegen wässeriges Ammoniak ausdrückt. In flüssigem Ammoniak verhindert Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniumchlorid die Bildung des ammon-basischen Salzes. In wässriger Lösung dagegen ist ein großer Überschuss von Ammoniumchlorid erforderlich, um die Bildung eines reinen Niederschlages von $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sicher zu stellen.

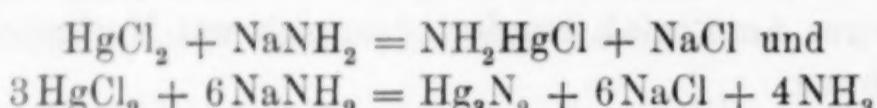
Merkurichloramid wird auch gebildet durch Einwirkung von Natriumamid auf überschüssiges Quecksilberchlorid. Keine dieser Substanzen löst sich an und für sich leicht in flüssigem Ammoniak. Das schwere flüssige Additionsprodukt des Quecksilberchlorids wurde deswegen in grossem Überschuss auf das Natriumamid gegeben und blieb mit diesem unter gelegentlichem Schütteln mehrere Tage stehen. Der Rückstand wurde nach der beschriebenen Methode zur Entfernung des Natriumchlorids und des Überschusses von $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ gewaschen. Das weisse, so erhaltene Produkt ist löslich in Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen und in verdünnten wässerigen Säuren. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne Explosion. Durch überschüssiges Natriumamid wird es in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt, indem sich ohne Zweifel Merkurinitrid bildet. Die Analyse der Substanz, die in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt wurde, ergab das folgende:

I. 1.5847 g Substanz gaben 1.4915 g HgS. $\frac{22}{50}$ von 1.5847 g Substanz gaben 0.3778 g AgCl, und $\frac{28}{50}$ von 1.5847 g Substanz gaben 0.0482 g N.

Berechnet für NH ₂ HgCl:	Gefunden in %:
Hg	79.7
N	5.6
Cl	14.1

Das Produkt war offenbar nicht reines HgClNH₂. Eine Beimischung von geringen Mengen eines basischeren Chlorids oder von Merkurinitrid würde nicht überraschen im Hinblick auf die Natur des Gemisches, aus dem der Niederschlag sich ausschied.

Die Gleichungen:



stellen die Einwirkung von Natriumamid auf Merkurichlorid in Ammoniaklösung dar.

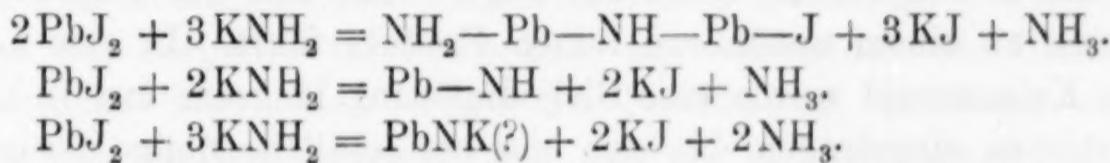
Reaktionen zwischen Bleinitrat und Kaliumamid.

Bleinitrat löst sich leicht in flüssigem Ammoniak unter Bildung einer milchigen Flüssigkeit, die durch Zusatz geringer Mengen Ammoniumsalz klar wird. Mischt man diese Lösung mit Kaliumamid, so erhält man den Niederschlag eines weißen basischen Salzes. Weitere Mengen des Kaliumamids vermehren die Quantität des Niederschlages und gleichzeitig geht dessen Farbe durch dunklere Tönungen von gelb in orangerot über. Dieser orangefarbige Niederschlag, der zuerst flockig und voluminös ist, wird nach einiger Zeit dunkler und verwandelt sich in ein dichtes Pulver. Überschuss von Kaliumamid löst den Niederschlag vollständig auf, wahrscheinlich unter Bildung von Bleimidkalium PbNH oder Bleiamidkalium. Es wurden Versuche gemacht, die so gebildete Verbindung zu isolieren, doch haben sie bisher noch nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt, hauptsächlich, weil die Verbindung in Ammoniak sehr löslich ist und deswegen aus der Lösung nur schwer in reiner Form abgeschieden werden kann. Bestimmungen des Bleis, Stickstoffs und Kaliums in einem unreinen Produkt, ergaben Resultate, die sich roh den Formeln PbNH₂NHK oder PbNK.NH₃ anschließen. Ein zweites reineres Produkt, aus farblosen, effloreszenten Kristallen bestehend, ging durch eine heftige Explosion verloren, die stattfand, als bei der Vorbereitung der Substanz für die Analyse verdünnte Essigsäure damit in Berührung gebracht wurde. Weitere Versuche zur Isolierung und Analyse dieser Verbindung sollen gemacht werden.

Reaktionen zwischen Bleijodid und Kaliumamid.

Wenn Bleijodid mit gasförmigem Ammoniak zusammengebracht wird, findet bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Unter erhöhtem Druck jedoch bildet sich ein weisses Additionsprodukt, das sich leicht in flüssigem Ammoniak löst, wobei ein weißer oder schwach gelber Niederschlag eines ammon-basischen Salzes zurückbleibt. Bei Zusatz von wenig Ammoniumjodid erhält man eine vollkommen klare, farblose Lösung. Wird zu dieser Flüssigkeit Kaliumamid hinzugefügt, so entsteht, wie mit Bleinitrat, zuerst ein weisses, basisches Salz als Niederschlag, welches bei weiterem Zusatz der Ammonbase in Bleiimid übergeht, das seinerseits dann durch überschüssiges Kaliumamid gelöst wird.

Die folgenden Gleichungen stellen die Einwirkung von Kaliumamid auf Bleijodidlösungen dar:



Ähnliche Gleichungen stellen die Einwirkung von Kaliumamid auf Bleinitrat dar.

Bleiimid PbNH.

Die Darstellung von reinem Bleiimid ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, hauptsächlich deswegen, weil durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht mit Sicherheit das basische Salz ausgeschlossen werden kann. Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt zur Darstellung von Bleiimid durch Einwirkung von Kaliumamid auf Bleinitrat in Ammoniaklösung; sie gaben jedoch alle Produkte, die mehr oder weniger mit basischen Salzen unreinigt waren. Nach den ersten vorläufigen Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten:

- I. 0.5612 g Substanz gaben 0.7452 g PbSO_4 und 0.0353 g N.
- II. 0.3056 g „ „ „ 0.4028 g PbSO_4 „ 0.0206 g N.
- III. Eine Hälfte von 2.0229 g Substanz gab 1.0360 g PbSO_4 und 0.0019 g K_2SO_4 .¹ Die andere Hälfte von 2.0229 g Substanz gab 0.0672 g N und 0.486 g NO_3 .
- IV. 0.1670 g Substanz gaben 0.2178 g PbSO_4 und 0.0109 g N.
- V. 0.8930 g „ „ „ 0.9432 g PbS „ 0.0533 g N.

¹ 0.0019 g K_2SO_4 sind das Äquivalent von 0.0022 g oder 0.21 % KNO_3 , die nach dem Waschen im Niederschlage blieben.

Berechnet für	Gefunden in %:				
PbNH:	I.	II.	III.	IV.	V.
Pb 93.3	90.7	90.2	88.7	89.2	91.7
N 6.3	6.25	6.75	6.7	6.55	6.0
NO ₃ —			4.8		

Zur Stütze der Annahme, dass der zu geringe Gehalt an Blei in diesen Präparaten auf noch vorhandenes ammon-basisches Salz zurückzuführen sei, dienen die Beobachtungen, dass alle diese Substanzen deutlich hellere Farbe zeigten, als das Bleiimid, welches in der unten beschriebenen Weise aus Bleijodid bereitet war. Außerdem zeigten Prüfungen auf Nitrate bei dem Präparat 3 die Anwesenheit von Salpetersäure in dem angegebenen Betrage.

Nachdem die beschriebenen Versuche zur Darstellung reinen Bleiimids fehlgeschlagen waren, zeigte sich, dass das folgende Verfahren zu einem annähernd reinen Produkt führt. In eine Lösung von Kaliumamid wurde eine Bleijodidlösung langsam und in kleinen Portionen eingetragen, bis sich eine beträchtliche Menge des orangefarbenen Niederschlages gebildet hatte. Der Rohrinhalt wurde sorgfältig durchgeschüttelt und der Niederschlag blieb hierauf zwei Stunden oder länger in Berührung mit der Mutterlauge stehen, wobei er sich dunkler färbte und in eine dichte pulverförmige Masse überging. Nach dem Waschen mit flüssigem Ammoniak in der üblichen Weise und dem Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur erhielten wir die folgenden Resultate:

- I. 0.1956 g Substanz gaben 0.2101 g PbS.
II. 0.5689 g „ „ „ 0.7674 g PbSO₄ und 0.0365 g N.

Berechnet für	Gefunden in %:	
PbNH:	I.	II.
Pb 93.3	93.2	92.2
N 6.3	(5.6) ¹	6.4

Direkte Versuche zeigten, dass Jod in diesen Präparaten nicht vorhanden war.

Trockenes Bleiimid erhält man nach diesem Verfahren in Form einer dichten amorphen Masse von rotbrauner Farbe. Es explodiert heftig beim Erhitzen oder bei der Berührung mit Wasser und ver-

¹ Große Ammoniakverluste fanden während der Analyse statt.

dünnten Säuren. Nach Zersetzung durch die langsame Einwirkung von Wasserdampf löst es sich leicht in verdünnter Essigsäure oder in Kaliumhydroxydlösung.

**Ammon-basisches Bleijodid, $Pb_2N_2H_3J$ oder $NH_2-Pb-NH-Pb-J$
oder $Pb-N-Pb-J.NH_3$ oder $PbNH.PbNH_2J$.**

Wenn Kaliumamidlösung auf eine Bleijodidlösung gegossen wird, scheidet sich ein Niederschlag aus, der oben orangerot ist und unten, wo die beiden Lösungen sich berühren, rein weiß erscheint. Von der unteren Seite des Niederschlages, der eine Zone zwischen den beiden Lösungen bildet, fällt das weiße basische Jodid nach und nach durch die Bleijodidlösung auf den Boden des Rohres, während sich an der oberen Fläche des Niederschlages das orangefarbige Bleiimid in überschüssigem Kaliumamid löst. Schütteln des Rohres, solange das Bleijodid im Überschuss ist, verwandelt das Bleiimid in basisches Salz. Man erhält die Substanz, so in Form eines voluminösen weißen Niederschlages, der sich nicht auf einen kleinen Raum zusammenballt. Sorgfältiges Waschen des Niederschlages durch Dekantation ist deswegen eine zeitraubende Operation. Läßt man das Ammoniak entweichen, so bleibt die Substanz auf dem Boden der Röhre in Form von weißen Massen zurück, welche Ammoniak verlieren, und dabei die Farbe von gelb in dunkelbraun ändern, wenn die Temperatur allmählich auf 200° gesteigert wird. Basisches Bleijodid ist löslich in der Ammoniaklösung von Ammoniumsalzen, durch Kaliumamid wird es in Bleiimid übergeführt, worauf weiterer Zusatz von Kaliumamid den Niederschlag auflöst; hierbei bildet sich wahrscheinlich eine Kaliumverbindung der Formel $PbNK$ oder NH_2PbNHK , wie oben angegeben. Die Substanz ist nicht explosiv. Die folgenden analytischen Daten wurden erhalten:

I. Diese Probe verlor ihre reine weiße Farbe und wurde beim Erhitzen im Vakuum auf 100° zitronengelb. 1.0912 g Substanz gaben 0.8898 g PbS und 0.0647 g N.

II. Diese Probe war nach dem Trocknen bei Laboratoriumstemperatur gelblich, wahrscheinlich wegen Ammoniakverlustes oder wegen Beimischung einer kleinen Menge Bleiimid.

0.2582 g Substanz gaben 0.2709 g $PbSO_4$ und 0.0541 g Jod.

III. Dieses Präparat wurde im Vakuum bei langsam bis 200° steigender Temperatur getrocknet, bis weiter kein Ammoniak abgegeben wurde. Die Farbe der Verbindung ging hierbei in dunkel-

braun über. 0.7370 g der weißen Verbindung gaben beim Erhitzen auf 200° einen Ammoniakverlust von 0.0252 g. Für den Verlust von 1 Mol. Ammoniak aus $Pb_2NJ \cdot 2NH_3$ berechnen sich 2.9%; gefunden wurden 3.4%.

0.6758 g der Substanz gaben nach Erhitzen auf 200° 0.7185 g $PbSO_4$ und 0.0332 g N.

Berechnet für:		Gefunden in %:		
$Pb_2NJ \cdot NH_3$	$Pb_2NJ \cdot 2NH_3$	I.	II.	III.
Pb	72.4	70.3	70.8	71.7
N	4.9	7.1	5.9	—
J	22.2	21.6	—	20.9

Die weiße Substanz ist deswegen wahrscheinlich die Verbindung $Pb_2NJ \cdot 2NH_3$. Es kann wohl kein Zweifel sein, dass die Formel $Pb_2NJ \cdot NH_3$ oder vielleicht besser $NH_2-Pb-NH-Pb-J$ die Zusammensetzung der dunkelbraunen Verbindung darstellt, die beim Erhitzen des weißen Salzes im Vakuum auf 200° entsteht.

Ammonbasisches Bleinitrat $Pb_2N(NO) \cdot nNH_3(?)$.

Die basische Verbindung, die sich, wie beschrieben,¹ bei der Einwirkung von Kaliumamid auf Bleinitrat bildet, wird als weißes oder schwach gelbes amorphes Pulver erhalten, das sich nicht gut absetzt und deswegen nur schwierig auszuwaschen ist. Beim Hineinwerfen geringer Mengen des trockenen Produktes in Wasser tritt heftige Zersetzung ein und bei größeren Stücken ist die Zersetzung bisweilen von einer Explosion begleitet; auch beim Erhitzen im Glasrohr explodiert die Substanz. Zurzeit kann über diese Verbindung nur gesagt werden, dass Blei- und Ammoniakbestimmungen in zwei wenig gewaschenen Proben sie als eine ammon-basische Mischung erkennen ließen. Analysen von zwei Präparaten gaben 79.0% und 79.8% Blei, 7.6 und 7.2% Stickstoff und 4.9 und 1.0% Kaliumnitrat, welches während des Auswaschens nicht entfernt worden war. Die Resultate einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung sollen später mitgeteilt werden.

Wismutnitrid BiN.

Bringt man Wismutjodid mit flüssigem Ammoniak in Berührung, so geht es schnell in Lösung, wobei ein rotbrauner Rückstand bleibt,

¹ Vergl. S. 26.

vermutlich ein basisches Salz, dessen Menge durch Zusatz von Kaliumamid zur Lösung vermehrt wird. Läßt man Wismutjodidlösung in eine Lösung von Kaliumamid einfließen, so bildet sich ein dunkler brauner Niederschlag und gleichzeitig scheidet sich mehr oder weniger metallisches Wismut als Spiegel auf den Wänden des Einschlusrohres ab. Der Niederschlag setzt sich gut ab und kann leicht ausgewaschen werden. Beim Trocknen geht seine Farbe in sehr dunkles Braun, fast in Schwarz über und allmählich scheint Zersetzung stattzufinden, wie daraus hervorgeht, daß beim Behandeln des trockenen Niederschlags mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zur Vorbereitung für die Analyse immer metallisches Wismut zurückbleibt. Beim Erhitzen explodiert die trockene Substanz, und ebenso bei der Berührung mit Wasser und verdünnten Säuren. Sie ist so empfindlich, daß 4 von den 8 Versuchen zu ihrer Herstellung mit Explosionen endeten. Für die Analyse wurde die trockene Substanz durch langsame Einwirkung von Wasserdampf zersetzt, worauf Probe I in Salpetersäure, Probe II und III mit verdünnter Salzsäure gelöst wurden. Vollständige Lösung unter Entwicklung von roten Dämpfen erfolgte bei dem ersten Präparat durch Salpetersäure; bei den anderen beiden Präparaten blieben Rückstände von metallischem Wismut ungelöst nach der Einwirkung von verdünnter Salzsäure.

Auch Wismutbromid löst sich leicht in flüssigem Ammoniak unter Abscheidung einer voluminösen weißen Masse eines basischen Salzes, das sich im Überschuss von Ammoniumbromid löst. Diese Lösung gibt denselben braunen Niederschlag von Wismutnitrid beim Zusatz einer Lösung von Kaliumamid. Das Präparat 3 war aus Wismutbromid hergestellt.

I. 0.0986 g Substanz gaben nach Lösen in verdünnter Salpetersäure 0.1070 g Bi_2O_3 und 0.0037 g N.

II. Die eine Hälfte von 0.2779 g der mit verdünnter Salzsäure behandelten Substanz gab 0.1380 g Bi_2O_3 und 0.00821 g N. Die andere Hälfte von 0.2779 g der Substanz gab 0.1377 g Bi_2O_3 und 0.00821 g N. Der unlösliche Rückstand ging verloren. Das Verhältnis von Bi zu N im löslichen Teil des Präparates ist 1.015 : 1.000.

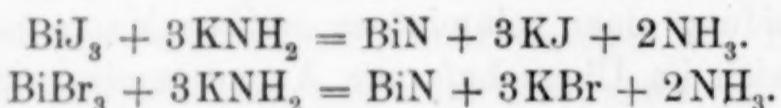
III. 0.2376 g der Substanz ließen beim Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure 0.0335 g Rückstand und gaben 0.2350 g Bi_2S_3 und 0.0128 g N.

Berechnet für BiN:	Gefunden in %:		
	I.	II.	III.
Bi 93.7	97.3	89.2	80.4
N 6.3	3.7	5.9	5.4
Rückstand	0.0	verloren	14.1

Rechnet man den Prozentgehalt von Wismut und Stickstoff nur in den löslichen Teilen der Proben II und III aus, so erhält man die folgenden Resultate, die in bester Übereinstimmung mit der Formel BiN sind:

Berechnet für BiN:	Gefunden in %:	
	I.	II.
Bi 93.7	93.7	93.6
N 6.3	6.2	6.3

Das in der angegebenen Weise erhaltene Produkt ist demnach ein Gemisch von Wismutnitrid und metallischem Wismut. Eine reduzierende Wirkung der Kaliumamidlösung, wie die soeben beschriebene, deren Ursache nicht klar ist, wurde bisweilen bei Versuchen mit Silber-, Blei-, Quecksilber- und besonders mit Kupferverbindungen wahrgenommen. Wismutnitrid ist sowohl aus Wismutjodid als auch aus Wismutbromid nach den Gleichungen dargestellt worden:



Einwirkung von Kaliumamid auf Aluminiumjodid.

Aluminiumjodid reagiert heftig mit Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung, und wenn die Reaktion sehr schnell vor sich geht, so wird viel Ammoniumjodid verflüchtigt und an den kälteren Teilen des Rohres kondensiert. Wenn man auf dem Reaktionsgemisch Ammoniak verflüssigt, so erfolgt vollständige Lösung, abgesehen von einem weißen Rückstand, der entweder ein ammonbasisches Salz oder möglicherweise eine Verunreinigung des Aluminiumjodids ist. Beim Zusatz von Aluminiumjodid zu einer Kaliumamidlösung bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich sofort im Überschuss der letzteren löst. Ein dauernder Niederschlag entsteht, wenn Aluminiumjodid im Überschuss vorhanden ist. Dieser Niederschlag ist weiß, sehr voluminös und setzt sich schlecht ab, so dass

vollständiges Auswaschen durch Dekantieren praktisch unmöglich ist. Verdampft man die Lösung des weissen Niederschlages im Überschuss von Kaliumamid, so wird sie sehr dickflüssig, ohne irgend ein Anzeichen von Kristallisation. Es scheint deswegen, dass die Aussichten zur Isolation eines Kalium-Aluminiumderivats von Ammoniak nicht sehr aussichtsreich sind.

Die Ergebnisse der Analyse von zwei verschiedenen Präparaten gaben für Aluminium 20.7 und 21.6 %, für Stickstoff 30.9 und 29.6 %, für Jod 41.8 und 44.0 %, in einem dritten Präparat wurden 23.6 % N gefunden. Aus diesen Zahlen lässt sich keine sehr wahrscheinliche Formel ableiten, doch stimmen sie ungefähr mit den Formeln Al_2JN_6 oder Al_2JN_5 . Der Niederschlag ist demnach vielleicht ein äquimolekulares Gemisch von Aluminiumamid $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ und Aluminium-Jodo-Amid $\text{AlJ}(\text{NH}_2)_2$. In jedem Falle ist es ein ammon-basisches Produkt.

Einwirkung von Ammoniak auf Antimonjodid.

Ammoniakgas wirkt auf Antimonjodid unter großer Wärmeentwicklung und Bildung eines weissen Additionsproduktes, welches durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak allmählich in eine rein gelbe pulverige Masse übergeführt wird. Das Produkt ist scheinbar unlöslich in Ammoniak und in einer Lösung von Ammoniumjodid oder Kaliumamid.

Die Analyse einer Probe, welche über Nacht unter einer Lösung von Kaliumamid gelegen hatte, gab 74.3 % Antimon und 9.6 % Stickstoff. Jod wurde nicht quantitativ bestimmt, ließ sich jedoch qualitativ nachweisen. Die Analyse des Einwirkungsproduktes von Ammoniak allein auf Antimonjodid gab bei zwei Versuchen 70.8 und 73.4 % Antimon; 10.8 und 9.8 % Stickstoff; 15.1 und 15.7 % Jod. Berechnungen aus den Mittelwerten dieser Zahlen führen angenähert zur Formel $\text{Sb}_5\text{N}_6\text{J}$. Diese Formel kann interpretiert werden als die basische Verbindung $(\text{NH}_2)_2\text{SbJ}.4\text{SbN}$ oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, die Reaktionsmasse ist einfach ein Gemisch von Antimonnitrid mit Antimonjodid. Ein Gemisch von 1 Mol. $\text{SbJ}_3.4\text{NH}_3$ mit 14 Mol. SbN würde genau die Zusammensetzung haben, welche den angegebenen Zahlen entspricht.

Das beschriebene unreine Antimonnitrid hat rein gelbe Farbe und explodiert — jedoch nur wenig heftig — beim Erhitzen oder beim Einwerfen in Wasser und verdünnten Säuren.

Die Antimon- und Aluminiumverbindungen werden in diesem Laboratorium weiter bearbeitet werden.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit ist auf den weitgehenden Parallelismus zwischen den physikalischen Eigenschaften der zwei elektrolytischen Lösungsmitteln Wasser und Ammoniak hingewiesen worden.

Die enge Analogie zwischen den Beziehungen der Säureamide, der Metall-Amide, -Imide und -Nitride und den Metallderivaten der Säureamide zu Ammoniak einerseits und die Beziehungen der gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, Basen und Salze zu Wasser andererseits wurde hervorgehoben und ein System zur Benennung dieser beiden Stoffgruppen vorgeschlagen.

Die Ammoniakderivate, die zu diesem Lösungsmittel dieselben Beziehungen haben, die die gewöhnlichen Salze, Basen und, Säuren zum Wasser besitzen, erhalten die Namen: Ammon-Salze, Ammon-Basen und Ammon-Säuren.

Das Wort „Ammonolyse“ wird als passende Bezeichnung für eine Klasse von Reaktionen vorgeschlagen, bei denen das Ammoniak genau dieselbe Rolle spielt, wie das Wasser bei den gewöhnlichen hydrolytischen Reaktionen.

Die sogenannten Merkuriammoniumverbindungen, die vielfach früher beschrieben sind, werden als Glieder von einer der folgenden drei Klassen von Ammonderivaten aufgefasst:

1. Verbindungen, die zum Ammoniak in derselben Beziehung stehen wie gewöhnliche basische Verbindungen zum Wasser. 2. Salze mit Kristallammoniak und 3. gemischte ammon-basische und hydro-basische Verbindungen.

Im experimentellen Teil sind Einzelheiten der Untersuchung gegeben, aus der die folgenden allgemeinen Schlüsse gezogen werden.

Salze der schweren Metalle in Lösung von flüssigem Ammoniak reagieren mit den löslichen Amiden der Alkalimetalle unter Bildung von Amiden, Imiden oder Nitriden der ersteren, genau so, wie sich in wässriger Lösung unlösliche Hydroxyde und Oxyde bilden.

Einige Metallsalze erleiden in Ammoniaklösung Ammonolyse, ebenso wie in Wasser hydrolytische Spaltung eintritt.

Manche Metallsalze reagieren, wenn sie im Überschuss sind, mit löslichen Metallamiden unter Bildung ammon-basischer Salze, ebenso wie sich in wässriger Lösung gewöhnliche basische Salze bilden.

Die unlöslichen Metall-Amide, -Imide, -Nitride, sowie die ammon-basischen Salze lösen sich in Lösungen von Ammoniumsalzen, wie sich die entsprechenden Hydroverbindungen in wässerigen Säuren lösen.

Einige Ammon-Basen lösen sich im Überschuss von Kaliumamidlösung, analog der Auflösung einiger Metallhydroxyde in wässrigem Kaliumhydroxyd.

Die folgenden Verbindungen sind aus Lösungen in flüssigem Ammoniak dargestellt worden.

Silberamid, AgNH_2 .

Merkurinitrid, Hg_3N_2 .

Ammon-basisches Merkurijodid, Hg_2NJ .

Ammon-basisches Merkuribromid, Hg_2NBr .

Ammon-basisches Merkurichlorid, HgNH_2Cl .

Bleiimid, PbNH .

Ammon-basisches Bleijodid, $\text{Pb}_2\text{NJ.NH}_3$.

Wismutnitrid, BiN .

California, Stanford University, April 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1905.

Revision des Atomgewichtes von Jod.

(Zweite Mitteilung.)

Von

GREGORY PAUL BAXTER.¹

Vor sehr kurzer Zeit wurde bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Jods² für diese Konstante als Mittel von drei sehr gut übereinstimmenden Verhältnissen der Wert 126.975 gefunden. Versuche, die nach der Veröffentlichung dieser erwähnten Arbeit ausgeführt waren, haben nun gezeigt, dass die Resultate aller drei Methoden durch kleine Fehler entstellt sind, und dass das Atomgewicht des Jods noch etwas höher als dieser Wert ist. Im folgenden sind diese neueren Versuche dargestellt mit allen Einzelheiten, worin sie sich von den früheren Versuchen unterscheiden. Zur weiteren Orientierung muss die erste Mitteilung eingesehen werden.

Das Verhältnis von Silberjodid zu Silberbromid und Silberchlorid.

Bei der früheren Untersuchung wurde das Verhältnis AgJ : AgCl in sechs verschiedenen Versuchen durch Erhitzen von Silberjodid in einen Chlorstrom bestimmt, wobei sich als mittlerer Wert 126.975 ergab, berechnet auf der Basis: Silber = 107.93 und Chlor = 35.467. Der Wert für Chlor war nur ein vorläufiger, wie er sich in der damals im Gange befindlichen Untersuchung von RICHARDS und WELLS in diesem Laboratorium ergeben hat. Weitere Versuche dieser Chemiker haben gezeigt, dass das Atomgewicht des Chlors in Wahrheit 35.473³ ist, wodurch eine positive Korrektion für das

¹ Aus den Proc. Amer. Acad. ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² BAXTER, Proc. Amer. Acad. **40** (1904), 419. — Z. anorg. Chem. **43**, 14. — Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 1577.

³ RICHARDS und WELLS, Publications of the Carnegie Institution No. **28** (1905) und Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 459.

Atomgewicht des Jods von 0.010 bedingt wird. Der korrigierte Wert 126.985 stimmt sehr genau mit zwei im Laufe der früheren Untersuchung ausgeführten Bestimmungen überein, bei denen Jodsilber in einem Kohlendioxyd — und Bromstrome erhitzt wurde. Nimmt man das Atomgewicht des Broms = 79.955, wie es STAS gefunden hat, und wie in diesem Laboratorium mehrfach bestätigt werden konnte,¹ so erhält man aus jenen Bestimmungen die Werte 126.987 und 126.985. Die auf Chlor und auf Brom bezogenen Zahlen wurden so fast identisch. Um jedoch die zwei Bestimmungen mit Brom zu bestätigen, wurden weitere Versuche nach der früher beschriebenen Methode folgendermassen ausgeführt:

Reines Silberjodid wurde dargestellt, wie früher beschrieben, durch Fällen von reinem Silbernitrat mit einem beträchtlichen Uberschuss von reinstem Ammoniumjodid,² Waschen des Niederschlages mit 1%iger Salpetersäure und reinem Wasser, Trocknen des Jodids in einem Luftbade und darauf folgendes Schmelzen im tarierten Quarziegel, zuerst in einer jodhaltigen Atmosphäre und schliefslich in Luft zur Vertreibung des Jods. Das Schmelzen in der jodhaltigen Atmosphäre muss etwa eingeschlossenes Silbernitrat vollständig in Silberjodid verwandelt haben. Das Jodid wurde nun in einem Strom von Luft und Brom erhitzt. Die Reinigung der Luft erfolgte durch Überleiten über Perlen, befeuchtet mit Silbernitratlösung, Natriumkarbonat und konzentrierter Schwefelsäure, die mit einer geringen Menge umkristallisierten Kaliumdichromat bis zu ihrem Siedepunkte erhitzt war, um flüchtige und oxydierbare Verunreinigungen zu entfernen. Vier verschiedene Proben von Brom wurden benutzt, von denen jede dreimal aus einer Bromidlösung destilliert war und zwar in der Weise, dass bei jeder Destillation das Bromid aus einem Teil des Produktes einer früheren Destillation hergestellt war. Auf diese Weise musste das Chlor vollständig eliminiert sein. Gegenwart von Jod im Brom war von geringer Wichtigkeit. Trotzdem wurde jede Probe in Form von Bromwasserstoffsäure von Jod befreit durch Kochen mit mehreren kleinen Portionen Kaliumpermanganat. Der Apparat zum Reinigen der Luft und zum Sättigen mit Brom war so konstruiert, dass die Gase nur mit Glas in Berührung kamen. Die Quarziegel wurden sowohl während des Erhitzens in Bromdampf als auch während des anfänglichen

¹ RICHARDS, *Proc. Amer. Phil. Soc.* **43**, 119.

² Die Methode zur Reinigung von Jod ist kurz auf S. 40 beschrieben.

Schmelzens des Jodsilbers mit Jod in Porzellantiegel gestellt. Verflüchtigung von Silberhalogeniden wurde vermieden durch anfänglich sehr vorsichtiges Erhitzen auf eine Temperatur, die zum Schmelzen des Gemisches nicht hinreichte, worauf, wenn der gröfsere Teil des Jods verdrängt war, die Temperatur eben bis zum Schmelzen von Bromsilber gesteigert wurde. Aufserdem war der Tiegel sehr tief und der Gasstrom sehr langsam, so dass etwa verflüchtigte Silberhalogenide Gelegenheit hatten, sich an den Tiegelwänden zu kondensieren. Dass tatsächlich keine Verflüchtigung stattfand, ergab sich aus zwei Gründen, erstens nämlich wurde das Gewicht des Bromids in den meisten Fällen innerhalb einiger weniger Hundertstel Milligramme nach einmaligem Erhitzen konstant, obgleich hierauf das Salz mindestens eine Stunde lang bei einer Temperatur etwas über seinem Schmelzpunkt gehalten wurde. Zweitens gab der durchbohrte Deckel und das Zuführrohr für das Brom aus Hartglas beim Abspülen mit Ammoniak und Behandeln der Lösung mit überschüssiger Salzsäure keine sichtbare Spur von Opaleszenz. Bevor das Salz erstarrte, blieb es einige Minuten im geschmolzenen Zustande an der Luft stehen, damit etwa gelöstes Brom entweichen konnte.

Das aus jeder Analyse resultierende Silberbromid wurde in einem Strom von trockenem Chlor in ähnlicher Weise in Chlorid verwandelt.¹ Auch hier wurde innerhalb einiger weniger Hundertstel Milligramme leicht Gewichtskonstanz erreicht, und wie vorher, war auch hier Einlafsrohr und durchbohrter Deckel frei von wägbaren Chlormengen. Es ist bereits früher gezeigt worden, dass Silberchlorid und Silberjodid beim Schmelzen in einer Atmosphäre der entsprechenden Halogene und dann in Luft kein Halogen zurückhalten.² Während der Versuche blieben die Quarztiegel fast vollständig gewichtskonstant. Aus dem Verhältnis zwischen dem ursprünglichen Silberjodid und dem Silberchlorid wurde das Atomgewicht des Jods berechnet.

Die folgenden Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung: Silberjodid + 0.000071; Silberbromid + 0.000046; Silberchlorid + 0.000075.³ Die Analysen von Reihe II wurden über das Bromid

¹ Über Darstellung und Reinigung von Chlor vergl. die frühere Mitteilung.

² Vergl. die 1. Mitteilung. Desgl. RICHARDS und WELLS I. c. S. 59 und KÖTHNER u. AEAUER, *Ann. Chem.* 337, 127.

³ Der Wert für die Dichte von Silberchlorid ist zu 5.56 angenommen, nach den Bestimmungen von RICHARDS und STULL in diesem Laboratorium. In der 1. Mitteilung war der unrichtige Wert 5.62 verwendet worden.

erhalten, die von Reihe III sind die Resultate der früheren Untersuchung, neuberechnet aus dem höheren Atomgewicht des Chlors, mit Ausnahme von Analyse 18, die jetzt ausgeführt wurde. Alle vollständigen Analysen sind in dieser Tabelle enthalten. Einige gingen wegen Zerbrechens des Tiegels verloren.

Tabelle 1.

Reihe I. AgJ : AgBr.

Nr. der Analyse	Brom-präparat	Gewicht des Silberjodids im Vakuum	Gewicht des Silverbromids im Vakuum	Atomgewicht des Jods
1	A	13.65457 g	10.92091 g	126.985
2	A	17.35528	13.88062	126.987
3	B	9.70100	7.75896	126.982
4	B	10.27105	8.21484	126.983
5	B	9.85688	7.88351	126.986
6	C	8.62870	6.90106	126.991
7	D	11.92405	9.53704	126.981
8	D	7.56933	6.05389	126.987

Mittel: 126.985

Reihe II. AgJ : AgCl.

Nr. der Analyse	Gewicht des Silberjodids im Vakuum	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum	Atomgewicht des Jods
9	13.65457 g	8.33538 g	126.985
10	17.35528	10.59457	126.983
11	10.27105	6.27006	126.980
12	8.62870	5.26735	126.985
13	11.92405	7.27926	126.976

Mittel: 126.982

Reihe III. AgJ : AgCl.

Nr. der Analyse	Gewicht des Silberjodids im Vakuum	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum	Atomgewicht des Jods
14	9.26860 g	5.65787 g	126.990
15	6.72061	4.10259	126.984
16	11.31825	6.90912	126.987
17	10.07029	6.14754	126.979
18	13.49229	8.23649	126.980

Mittel: 126.984

Das Verhältnis zwischen Silber, Jod und Silberjodid.

In der früheren Mitteilung sind Bestimmungen des Verhältnisses von Silber zu Silberjodid und Jod beschrieben. Es verblieb noch die Feststellung des Verhältnisses von Jod zu Silberjodid. Zu diesem Zweck wurde Jod, wie früher beschrieben, gereinigt durch dreimalige Umwandlung in Jodwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erhitzen der Jodwasserstoffsäure mit einem geringen Überschuss von Kaliumpermanganat, das durch Kristallisation chlorfrei gemacht worden war. Das schliefslich erhaltene Produkt wurde einmal mit Dampf destilliert, durch Saugen auf einem Gooch-Porzellantiegel von Wasser befreit und soweit wie möglich im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Hierauf sublimierten wir es einmal aus einem Pozellanschiffchen in einem Hartglasrohr im Strome trockener Luft, sodann zum zweitenmal aus dem Hartglasrohr in das Wägeröhrchen, dessen Konstruktion auf S. 428 der ersten Mitteilung beschrieben ist. Dieses Wägegläschen blieb bis auf wenige Hundertstel Milligramme bei jedem Versuch gewichtskonstant und verlor bei den acht Endanalysen im ganzen nur $\frac{1}{10}$ mg. Das Jod wurde in schwefliger Säure gelöst und sodann durch Zusatz einer Lösung von reinem Silber zur Jodwasserstofflösung in einen Fällungskolben ausgefällt. In Gegenwart der Salpetersäure und des Silberüberschusses ballte sich das Silberjodid zusammen und bereitet nicht die Schwierigkeiten, die entstehen, wenn die Fällung mit überschüssigem Jod ausgeführt wird; denn es kann unbegrenzte Zeit mit reinem, kalten Wasser ausgewaschen werden, ohne dass sich die geringste Tendenz zum Übergang in die kolloidale Form zeigt. Das Silberjodid wurde auf einem Goochtiegel gesammelt, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust beim Schmelzen wurde bestimmt und die Asbestfasern im Filtrat gesammelt. Zwölf in dieser Weise ausgeführte Bestimmungen mit Lösungen, deren Normalität von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{30}$ variierte, gaben Resultate von 126.93—126.98. Die Differenzen wurden schliefslich erkannt als bedingt durch das Mitreissen von Silbernitrat durch Silberjodid; denn je konzentrierter die Lösungen während der Fällung waren und je grössere Überschüsse an Silber zur Verwendung kamen, um so niedriger ergab sich das Atomgewicht des Jods. Der Einschluss von Silbernitrat durch Silberhalogenide ist beim Silberbromid und Silberchlorid wohl bekannt. In diesen Fällen jedoch ist es möglich, die okkludierten Salze bei oft wiederholter Behandlung mit Wasser

auszuwaschen. Die Schwierigkeit, das Silbernitrat aus dem Silberjodid zu entfernen, wird zweifellos bedingt durch die geringere Löslichkeit dieser Verbindung. Ähnliche Beobachtungen sind von KÖTHNER und AEUER¹ gemacht worden, welche fanden, dass bei $\frac{1}{5}$ n. Lösungen die mitgerissene Silbernitratmenge sehr beträchtlich ist, und dass ein Überschuss von Jod das okkludierte Silbernitrat nur sehr langsam, wenn überhaupt, in Silberjodid verwandelt. Sie bemerkten jedoch, dass beim Auswaschen des Silberjodids mit Ammoniak der größte Teil des okkludierten Salzes entfernt werden kann, wahrscheinlich wegen der geringen Löslichkeit von Silberjodid in Ammoniak. Wegen dieser neu entdeckten Eigenschaft des Silberjodids schien es wahrscheinlich, dass die Resultate der Synthese von Silberjodid aus bekannten Silbermengen im ersten Teil dieser Untersuchung etwas zu niedrig waren, denn obgleich die Fällungen in ammoniakalischer Lösung stattfanden und ein Überschuss von Jod angewendet war, machen doch die Tatsachen, dass die Lösungen immer fast $\frac{1}{10}$ n. waren und dass das Ammoniumjodid in das Silbernitrat hineingegossen wurde, es wahrscheinlich, dass auch hier, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, Okklusion stattgefunden hatte. Es ist erwähnenswert, dass drei dieser Synthesen den hohen Wert 126.985 ergaben. Ähnliche Schlüsse sind zu ziehen in bezug auf die Titration von Silber und Jod, obgleich in diesem Falle die Fällung umgekehrt stattfand, d. h. durch Zusatz von Silbernitrat zum Jod.

Diesen Tatsachen entsprechend wurden Versuche ausgeführt für die wiederholte Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Silberjodid und zu Jod, sowie zur neuen Feststellung des Verhältnisses von Jod zu Silberjodid, wobei besonders darauf gesehen wurde, dass durch Anwendung sehr verdünnter Lösungen und Vermeidung von überschüssigem Silber der durch Okklusion bedingte Fehler vermieden wurde. Nachdem das Jod ausgewogen war, wurde fast genau die Silbermenge, die sich mit ihm vereinigen konnte, gewogen und unter den üblichen Massregeln zur Verhinderung des Spritzens in Salpetersäure gelöst. Die bei jeder Analyse verbrauchte Jodmenge lag zwischen 3 und 4 g, und die Silbermenge betrug daher ungefähr 3 g. Die Lösungen von Silber und Jod wurden beide auf 1 l verdünnt, so dass sie etwa $\frac{1}{30}$ n. waren, und dann wurde unter dauerndem Umrühren die Silbernitratlösung sehr langsam zur Lösung

¹ Ann. Chem. 337, 123.

von Jodwasserstoff hinzugefügt. Der Kolben, in dem die Fällung stattfand, wurde sodann eine Zeitlang geschüttelt und blieb stehen, bis die obere Flüssigkeit klar war. Diese Flüssigkeit wurde in einem Nephelometer¹ auf überschüssiges Jod oder Silber geprüft und wenn sich ein Mangel an einem dieser Elemente zeigte, so wurde er ausgeglichen und die Lösung wieder geschüttelt, bis der Punkt erreicht war, wo die außerordentlich schwache, durch Jodwasserstoff und Silbernitrat hervorgerufene Opaleszenz in beiden Nephelometerröhren gleich war. Überschuss oder Mangel an Silber betrug in keinem Falle mehr als $\frac{1}{10}$ mg und meistens bei weitem weniger.

Bei diesen Analysen wurden verschiedene Jodproben benutzt, von denen jede dreimal aus einem Jodid destilliert war, wie beschrieben. Drei verschiedene Silberproben, nach verschiedenen Methoden gereinigt, kamen zur Anwendung. Probe A war ein Teil des bei der ersten Untersuchung benutzten Silbers; Probe B wurde hergestellt aus Silbernitrat, das siebenmal aus Salpetersäure, fünfmal aus Wasser umkristallisiert und schliefslich durch Ammoniumformiat² gefällt war. Probe C wurde einmal als Silberchlorid gefällt, einmal elektrolysiert und einmal mit Ameisensäure gefällt. Alle drei Proben wurden im Wasserstoffstrom in einem Kalkschiffchen geschmolzen. Um zu bestimmen, ob ein sehr allmähliches Hinzufügen des Silbernitrats die Grösse der Okklusion beeinflussen würde, ließen wir bei Analyse 23 das Silber durch einen Trichter mit einer feinen Spitze einfließen.

Tabelle 2.
Reihe IV. Ag : J.

Nr. der Analyse	Silber-probe	Gewicht des Jods im Vakuum	Gewicht d. Silbers im Vakuum	Atomgewicht des Jods
19	A	3.29308 g	2.79897 g	126.983
20	B	3.70132	3.14584	126.988
21	B	3.75641	3.19258	126.991
22	B	3.24954	2.76186	126.988
23	A	4.12541	3.50639	126.984
24	C	3.53166	3.00165	126.988
25	C	2.99835	2.54842	126.985
26	C	2.00015	1.69991	126.993

Mittel: 126.987

¹ RICHARDS UND WELLS, *Am. Chem. Journ.* 31, 235.

² RICHARDS U. WELLS, Publications of the Carnegie Institution No. 28, 19.

In einer der früheren Analysen wurde der Versuch gemacht, das Verhältnis zwischen Jod und Silberjodid durch Zusatz eines Überschusses von Silbernitrat und Wägen des Niederschlages festzustellen. Obwohl nur 5 mg überschüssiges Silbernitrat verwendet waren und das Gesamtvolumen der Flüssigkeit mehr als 2 l betrug, war der Niederschlag 1 mg schwerer als nach den Resultaten der Titration zu berechnen war, woraus sich ergab, dass die Okklusion des Silbernitrats durch das Silberjodid auch nach der Fällung stattfinden kann. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde bei den folgenden Analysen das Silberjodid gesammelt, ohne Zusatz von Silbernitrat mit reinem Wasser gewaschen und dann wurde das gelöste Silberjodid im Filtrat und dem Waschwasser bestimmt durch Vergleich der Niederschläge, die durch Zusatz von Silbernitrat sich bildeten, mit denen, die aus Lösungen bekannten Gehaltes von Jodwasserstoff entstanden. Tatsächlich erwiesen sich die Filtrate immer praktisch silberjodfrei, während die Waschwässer 0.2—0.4 mg im Liter enthielten. Gewichtsverlust des Silberjodids und Asbestfasern wurden wie üblich bestimmt. Das fast vollständige Fehlen der Opaleszenz im Filtrat beim Behandeln mit Silbernitrat oder Jodwasserstoffsäure ist ein guter Beweis für die vollständige Abwesenheit von Chlor und Brom, da sowohl Silberchlorid als Silverbromid beträchtlich löslicher sind als das Jodid.

Als Vakuumkorrekturen wurden für Silber —0.000031 und für Jod +0.000102 benutzt. Das Atomgewicht des Silbers ist wie vorher zu 107.930 angenommen.

Tabelle 3.

Reihe V. J : AgJ.

Nr. der Analyse	Gewicht des Jods im Vakuum	Korr.-Gew. des Silberjodids im Vakuum	Atomgewicht des Jods
27	3.75641 g	6.94913 g	126.987
28	3.24954	6.01137	126.989
29	4.12541	7.63204	126.977
30	3.53166	6.53351	126.979
31	2.99835	5.54682	126.983

Mittel: 126.983

Um schliesslich das Verhältnis von Silber zu Silberjodid zu bestimmen, wurden Filtrate und Waschwässer auf ein kleines

Volumen eingedampft, bis der grössere Teil der Salpetersäure vertrieben war, und dann wurde die Silbermenge im Rückstand mit dem Nephelometer bestimmt nach Verdünnen auf 25 ccm durch Zusatz von überschüssigem Jodwasserstoff und Vergleich mit bekannter Silberlösung. Diese Menge, die nie mehr als $\frac{1}{10}$ mg betrug, wurde vom ursprünglichen Gewicht des Silbers abgezogen; das Gewicht des Silberjodids wurde für die im Waschwascher gelöste Menge nicht korrigiert.

Tabelle 4.
Reihe VI. Ag : AgJ.

Nr. der Analyse	Silber-probe	Korr.-Gew. des Silbers im Vakuum	Korr.-Gew. d. Silberjodids im Vakuum	Atomgewicht des Jods
32	B	3.19249 g	6.94877 g	126.990
33	B	2.76175	6.01110	126.986
34	C	3.00189	6.53399	126.993
35	C	2.54833	5.54659	126.986
Mittel: 126.989				

Die gute Übereinstimmung der Mittelwerte der verschiedenen Reihen machen es sicher, dass kein konstanter grösserer Fehler bei einer dieser Methoden vorhanden ist.

In Reihe I, II, III sind die drei möglichen Hauptfehler erwogen worden, und es hat sich gezeigt, dass sie keinen Einfluss haben. Okkludiertes Silbernitrat in Silberjodid wurde durch Schmelzen in Joddampf eliminiert und es ließ sich nachweisen, dass weder Verflüchtigung der Halogenide stattfand noch auch Halogen von den festen Salzen zurückgehalten wird. In den Reihen IV, V und VI wurde der Hauptfehler, die Okklusion von Silbernitrat durch Silberjodid, durch hinreichendes Verdünnen der Lösungen vor dem Fällen vermieden. Dass tatsächlich die Verdünnung hinreichte, ergab sich aus der Übereinstimmung der Ergebnisse der Versuche mit grösseren und kleineren Materialmengen, wobei das Totalvolumen der Lösungen in allen Fällen dasselbe war. Außerdem war das Gewicht des Silberjodids bei den Analysen in Reihe V sehr nahe gleich der Summe der Gewichte des angewendeten Silbers und Jods (Reihe IV), was nicht der Fall sein konnte, wenn Silbernitrat vom Jodid okkludiert worden wäre. Man ist demnach gezwungen zu schließen, dass der Mittelwert aller 6 Reihen 126.985 das Atomgewicht des Jods bis auf sehr wenige Tausendstel einer Einheit

darstellt und dass die Ergebnisse der Synthese von Silberjodid, die in der ersten Mitteilung beschrieben sind, wegen der Okklusion von Silbernitrat durch Silberjodid etwas zu niedrig sind. Außerdem ist die Übereinstimmung der aus Silverbromid erhaltenen Resultate mit denen der anderen Reihen ein Zeichen dafür, dass das angenommene Atomgewicht des Broms 79.955 fast genau richtig ist. Jedoch kann aus den Gewichten von Silverbromid und Silberchlorid, die bei diesen Analysen erhalten wurden, das Atomgewicht des Broms berechnet werden.

Tabelle 5.
Reihe VII. AgBr : AgCl.

Bromprobe	Gewicht des Silverbromids im Vakuum	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum	Atomgewicht des Broms
A	10.92091 g	8.33538 g	79.955
A	13.88062	10.59457	79.951
B	8.21484	6.27006	79.952
B	7.87887	6.01352	79.956
C	6.90106	5.26735	79.951
D	9.53704	7.27926	79.952
Mittel:			79.953

STAS' Wert und die in diesem Laboratorium¹ erhalten Zahl sind so bestätigt. Eine Wiederholung dieser Versuche mit gefälltem und geschmolzenem Silverbromid ist jetzt im Gange.

Kurz nach der Veröffentlichung meiner ersten Mitteilung über das Atomgewicht des Jods erschien die vollständige Mitteilung von KÖTHNER und AEUER über denselben Gegenstand.² Diese Chemiker erhielten durch Bestimmung des Verhältnisses AgJ : AgCl den Wert 126.936 (Cl = 35.45, Ag = 107.93) als Mittel von 8 gut übereinstimmenden Analysen. Eine Synthese durch Fällung einer gewogenen Menge Silber mit Jodwasserstoff gab den Wert 126.978 und aus einer Synthese durch Erhitzen einer gewogenen Silbermenge in Jod wurde die Zahl 126.963 halten. Eine zweite Mitteilung³ derselben Autoren enthält eine Umrechnung ihrer Resultate mit dem höheren Wert für Chlor 35.467 und eine kritische Besprechung ihrer eigenen,

¹ RICHARDS I. c.

² Ann. Chem. 337 (1904), 123.

³ Ann. Chem. 337 (1904), 362.

der LADENBURGSchen¹ und meiner Untersuchung. In dieser zweiten Mitteilung sind gegen meine Untersuchung zwei Haupteinwände gemacht. Der eine betrifft die Gültigkeit des Schlusses, daß gewöhnliches Jod nicht ein bisher unentdecktes halogenartiges Element enthielte. Dieser Einwand beruht jedoch auf einem Missverständnis. Meine Versuche waren darauf gerichtet, die Existenz oder Nichtexistenz eines Elementes von höherem Atomgewicht als Jod zu erweisen, welches, wenn seine Eigenschaften so waren, wie sich aus den Eigenschaften der anderen Glieder der Halogenfamilie erwarten ließe, sich aus den Lösungen seiner Verbindungen durch Jod müßte freimachen lassen, und sich deswegen in der ersten Fraktion bei der fraktionierten Trennung angesammelt hätte (s. S. 422 der ersten Mitteilung). Die Existenz eines unbekannten halogenartigen Elementes von niedrigerem Atomgewicht als Jod wurde nicht berücksichtigt.

Obwohl KÖTHNER die Möglichkeit annimmt, daß ein solches Element existiere, so ist es offenbar unwahrscheinlich, daß irgend ein Halogen von niedrigerem Atomgewicht in den gereinigten Proben des bei meinen Versuchen benutzten Jods zurückgeblieben sei, da auch die am wenigsten gereinigten Materialien dreimal aus einem Jodid destilliert wurden, welches seinerseits bei jeder Destillation aus ungefähr der Hälfte des Jods der früheren Destillation hergestellt war.

In zweiter Linie wird eingewendet, daß Verflüchtigung der Silberhalogenide beim Erhitzen von Silberjodid im Chlorstrom stattfindet. Dies ist zweifellos richtig, wenn keine Maßregeln zur Verhinderung der Verflüchtigung getroffen sind. Silberjodid ist bei seiner Schmelztemperatur wesentlich flüchtiger als Silberchlorid, und wenn das ursprüngliche Silberjodid geschmolzen wird, bevor der Chlor- oder Bromstrom begonnen hat, so kann Verlust durch Verflüchtigung und möglicherweise durch Spritzen stattfinden. Bei meiner eigenen Untersuchung jedoch wurde Schmelzen des Salzes vollständig vermieden, bis die Umwandlung zum größeren Teile vor sich gegangen war. Den Beweis, daß tatsächlich bei diesen Versuchen eine Verflüchtigung von Silberhalogeniden nicht stattfand, habe ich auf S. 38 gegeben. Hinzugefügt mag werden, daß die nahe Übereinstimmung der Ergebnisse von Reihe I und II gleichfalls zu gunsten dieser Ansicht spricht, denn jeder Verlust von Silverbromid, welches die flüchtigste der drei Verbindungen ist,

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2275.

würde eine Erhöhung der Resultate von Reihe II über die von Reihe I bewirkt haben, während die kleine vorhandene Differenz in der entgegengesetzten Richtung liegt.

Bei der Neuberechnung von KÖTHNERS Mittelwert in den Reihen AgJ:AgCl mit der Basis: Chlor = 35.473, ergibt sich 126.974. Die geringe Differenz zwischen diesem Wert und dem Endergebnis der hier beschriebenen Untersuchung kann auf verschiedenen Wegen erklärt werden. Eine Durchsicht der KÖTHNERSchen Mitteilung lässt nicht erkennen, ob bei Beginn der Versuche Schmelzen des Silberjodids stattfand oder nicht, so dass es unsicher ist, ob die Gewichtszunahme in dem dem Reaktionsrohr angefügten Apparaten- teil zurückzuführen ist auf Verflüchtigung der Silberhalogenide oder auf einen Angriff des Glases durch die heißen Halogene. In jedem Falle ist es kaum zu glauben, dass ein 1.5 m langes Glasrohr, das der langdauernden Einwirkung eines Gemisches von Chlor und Jod bei 150° ausgesetzt ist, sein Gewicht nicht etwas verändert haben solle. Außerdem zeigte KÖTHNER selbst, dass das Rohr, in dem die Reaktion stattfand, etwas vom geschmolzenen Silberchlorid angegriffen war. Die Natur der Korrektion für diese Einwirkung auf das Glas ist unsicher. Obwohl schliesslich die Vorsichtsmafsregel getroffen war, das Silberjodid vor dem anfänglichen Wägen zu schmelzen, so dass das Salz frei von Feuchtigkeit war, wurde es doch nicht in einer Jodatmosphäre geschmolzen; deswegen ist es möglich, dass das Jodid noch Spuren von eingeschlossenem Silbernitrat oder metallischem Silber enthielt. Dieser Mangel an Jod sowie der mögliche Gewichtsgewinn des Apparates während des Versuches würde das Atomgewicht des Jods herabdrücken.

Über KÖTHNERS Synthese des Silberjodids aus gewogenen Mengen von Silber ist folgendes zu sagen: Selbst unter der Annahme, bei der Synthese auf nassem Wege sei Okklusion vermieden und bei der Synthese auf trockenem Wege hätte eine einzige Fällung des Jods aus Jodidlösung vollständig solche Verunreinigungen wie Chlor und Brom entfernt, die sich im Silberjodid während des Versuches würden angehäuft haben, müssen die Resultate von KÖTHNERS Synthese zu niedrig sein, da RICHARDS und WELLS¹ bewiesen haben, dass in Luft oder mit Borax und Salpeter nach STAS geschmolzenes Silber Sauerstoff enthält.

¹ Publications of the Carnegie Institution No. 28, 62.

Dem CYRUS M. WARREN FUND for Research in Harvard University bin ich für Platingefäße, Quarztiegel und Wage zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind die folgenden:

1. Das Atomgewicht des Jods wurde zu 126.985 ($\text{Ag} = 107.930$) gefunden, $\frac{1}{100}$ Einheit höher als der früher erhaltene Wert. Wird Silber zu 107.920 angenommen und Sauerstoff zu 16.000, so wird das Atomgewicht von Jod 126.973.
2. Die Beobachtung von KÖTHNER und AEUER, dass unter gewissen Bedingungen Silbernitrat von Silberjodid eingeschlossen wird und dass das erstere durch Waschen nicht entfernt werden kann, wurde bestätigt.
3. RICHARDS und WELLS Wert für das Atomgewicht des Chlors 35.473 hat eine neue Stütze erhalten.
4. STAS' Wert für das Atomgewicht des Broms 79.955 hat sich als fast völlig richtig erwiesen.

Chem. Laboratory of Harvard College, Cambridge Mass., 16. März 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1905.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XII.

Über Silber-Aluminiumlegierungen.

Von

G. I. PETRENKO.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Das Zustandsdiagramm der Ag—Al-Legierungen wurde zuerst im Jahre 1896¹ von GAUTIER gegeben, der auf Grund seiner Daten annimmt, dass die genannten Metalle die Verbindung AlAg_2 bilden. Die Schmelzkurve besteht nach GAUTIER aus vier Ästen, von denen einer ein deutlich ausgebildetes Maximum besitzt, welches bei der Zusammensetzung der Verbindung AlAg_2 liegt. BEHRENS nimmt in seinem Buche „Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen“ für die Verbindung des Aluminiums mit dem Silber ebenfalls die Formel AlAg_2 an. Einige Jahre später erschien eine Arbeit von GUILLET², der von neuem die Legirungen Al-Ag studierte, und obwohl er kein vollständiges Zustandsdiagramm gibt, doch auf Grund seiner Daten nach Bestimmung der Schmelztemperaturen und auch auf Grund mikroskopischer Untersuchung zu dem Schlusse kommt, dass die genannten Metalle die Verbindung Al_3Ag_4 bilden, welche dem Maximum der Kurve von GAUTIER entsprechen soll. Endlich ist noch die Arbeit von HEYCOCK und NEVILLE zu erwähnen,³ welche fanden, dass ein Al-Gehalt von 0—4 Atomprozenten den Schmelzpunkt des Silbers erniedrigt. Die Frage nach der Existenz und Zusammensetzung einer Al—Ag-Verbindung ist also noch nicht entschieden und die Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes auf Grund thermischer Analyse erscheint daher wünschenswert.

¹ *Compt. rend.* **123**, 96 und Contribution à l'étude des alliages 1901.

² *Genie civil.* 1902.

³ *Phil. Trans., Serie A*, **1897**, 69.

Bei der Untersuchung der Al—Ag-Legierungen stieß ich anfangs auf gewisse Schwierigkeiten, deren Überwindung einige Zeit und Mühe kostete, daher glaube ich, meine Erfahrungen über die Darstellung der Al—Ag-Legierungen etwas ausführlicher mitteilen zu müssen. Bei großen Konzentrationen von Aluminium liefern Silber und Aluminium leicht eine homogene Flüssigkeit und die Darstellung dieser Legierungen bietet keine Schwierigkeiten. Aber bei den silberreichen Legierungen gelingt die Herstellung einer homogenen Schmelze nicht immer. Es ist fast unmöglich eine homogene Schmelze zu erhalten, wenn beide Metalle zusammen in Stücken im Tiegel zusammengeschmolzen werden. Röhrt man die Schmelze zu wenig, so mischen sich die Metalle nicht genügend; man findet dann im Regulus eine schwere silberreiche und eine leichte aluminiumreiche Schicht. Häufig ergibt die Untersuchung des Regulus, dass er aus größeren oder kleineren Stücken besteht, welche auseinander gebrochen werden können. Die Analyse solcher Stücke zeigte, dass die einzelnen Tropfen ganz verschiedene Zusammensetzung hatten, so wurden aus einem Regulus von der Gesamtzusammensetzung 88.7% Ag Stücke herausgebrochen, welche 59.5% Ag und 92.8% Ag enthielten. Die Ursache der beschriebenen Erscheinungen liegt erstens in dem großen Unterschiede der spezifischen Gewichte des Al und Ag, und zweitens in der leichten Oxydierbarkeit des Al bei hohen Temperaturen. Infolge seines geringen spezifischen Gewichtes steigt das Aluminium nach oben, andererseits bedeckt es sich dank seiner leichten Oxydierbarkeit mit einer dünnen sehr elastischen Oxydhaut, welche das Zusammenfließen der einzelnen Metalltropfen verschiedener Zusammensetzung verhindert. Um eine homogene Mischung zu erzielen, verfuhr ich auf folgende Weise: zuerst schmolz ich im Tiegel das Aluminium und dann fügte ich in kleinen Portionen das Silber unter stetigem Röhren hinzu. Mit dem Eintragen des folgenden Silberstückes wurde gewartet, bis sich alles eingetragedene Silber gelöst hatte. In dieser Weise gelang es mir, eine vollkommene homogene Schmelze zu erhalten. Um nach Möglichkeit die Wirkung des Luftsauerstoffes zu vermindern, wurde in den Schmelztiegel ein Kohlensäurestrom geleitet. Alle Schmelzungen wurden in ein und demselben englischen Tiegel ausgeführt, auf den die Schmelzen nicht wirkten, während sie die hessischen Tiegel merklich angriffen. Im übrigen entsprach meine Versuchsanordnung im wesentlichen den in den voraufgehenden metallographischen Mitteilungen beschriebenen. Als Schutz für das Thermoelement habe ich glasierte Porzellan-

röhrchen verwandt, weil das Thermoelement bei meinen Versuchen in unglasierten Röhren grau wurde und seine Angaben in weiten Grenzen änderte.

Um die auf der Galvanometerskala abgelesenen Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers zu beziehen, wurden ab und zu die Schmelzpunkte des reinen Antimons, Aluminiums und Silbers bestimmt. Es ergaben sich folgende Korrektionen:

HOLBORN und DAY:	von mir gefunden:	Unterschied:
Antimon	630.6 °	+ 9.6 °
Aluminium	657.0 °	+ 10.0 °
Silber	961.5 °	+ 10.5 °

Das Mittel jener Unterschiede, 10 °, wurde zu den abgelesenen Temperaturen addiert.

Die Ag-reichen Schmelzen wurden bis auf 910—1100 ° erhitzt, die Al-reichen bis auf 800 °. Dann ließ ich die Schmelzen, je 30 °, unter gleichen äusseren Bedingungen abkühlen und notierte von 10 zu 10 Sekunden die Temperatur. Aus diesen Beobachtungen wurden die Abkühlungskurven konstruiert, denen die in folgender Tabelle verzeichneten Punkte entnommen wurden. Die Bestimmung der Abkühlungskurven wurde für jede Konzentration mindestens einmal wiederholt, wobei sich immer eine gute Übereinstimmung ergab.

(S. Tabelle I, S. 52.)

Die mit einer Asteristik versehenen Konzentrationen sind durch eine direkte Ag-Bestimmung des Regulus kontrolliert worden. Nach der Schmelzung war der Ag-Gehalt etwas grösser als vor der Schmelzung gefunden, doch überstieg diese Differenz nie 0.2 %.

Stellt man die erhaltenen Beobachtungen auf der Konzentrations-Temperaturebene dar, so erhält man das Zustandsdiagramm der Al—Ag-Legierungen der Figur 1.

Auf der Kurve *AB* sind Al-Kristalle im Gleichgewicht mit den Schmelzen. Die Kurve besitzt einen Wendepunkt, ihre Form ist also eine ungewöhnliche. Durch den eutektischen Punkt *B* ist eine horizontale Gerade *aBb* gezogen, die Gerade der eutektischen Temperatur 567 °. Die Zeitspanne der eutektischen Kristallisation verschiedener Schmelzen ist durch die Länge der Senkrechten auf der Horizontalen *aBb* gegeben. Jedem Millimeter entspricht ein Zeitraum von 10 Sekunden.

Vom Punkte *B* steigt die Kurve *BE* zu höheren Temperaturen, sie hat im Punkte *C* einen deutlichen Knick. Vom Punkte *C* gehen

Tabelle I.

Aluminiumgehalt ¹ der Legierungen		Temperatur der Ausscheidung einer Kristallart	Eutektische Kristallisation		Umwandlung	
Gew.-%	Atom-%		Temp. °	Zeit in Sek.	Temp. °	Zeit
0	0	961.5°		Kristallisationszeit 110		
1.00	3.86	936.5 ± 2		913 ²	100 ³	
3.00*	10.97	880.5 ± 1		819 ²	95 ³	
4.00	14.12	853 ± 0		776 ²	90 ³	
5.00	17.32	820 ± 2		770 ± 2	20	
6.00	20.26	790 ± 2		772	60	604 30
7.72	25.00	770 ± 2		Kristallisationszeit 100		610 50
AlAg₃						
8.50	27.05	758 ± 2		738	125	644 10
9.00*	28.25	754 ± 1		735	125	677 5
9.50	29.47	743 ± 3		724	100	701 25
10.00*	30.67	734 ± 2		720	90	716 40
10.80	33.15	723 ± 2		718	100	718 30
11.30*	33.33	721 ± 2		Kristallisationszeit 100		718 50
AlAg₂						
12.50*	35.85	718 ± 2		567	5	
14.30	39.90	706 ± 3		565	20	
16.00	43.13	684.5 ± 3		565	30	
18.00	46.64	672 ± 0		562	40	
20.00	49.89	655 ± 5		567	80	
30.00	62.44	570 ± 5		565	225	
40.00	72.64	587 ± 1		567	160	
50.00	79.93	603 ± 1		567	110	
60.00	85.73	610 ± 1		567	80	
70.00	90.28	620 ± 2		567	20	
80.00	94.09	635				
90.00	97.28	645				
99.00	99.72	653				
100	100	657.0		Kristallisationszeit 350		

¹ Atomgewichte Al = 27.1, Ag = 107.93.

² Ende der Kristallisation.

³ Intervallzeit.

zwei Kurven *ChD* und *CiD* aus, die erstere gibt die Anfänge der Kristallisation, die zweite ihre Enden an. Vom Punkte *F* geht zu niederen Temperaturen die Umwandlungskurve *FD'*. Endlich steigt vom Punkte *D* die Kurve *DE* zum Schmelzpunkte des Silbers *E*. Die Linie *ED* gibt den Anfang der Kristallisation, während *Ed* das Ende der Kristallisation angibt.

Auf Grund dieses Diagrammes kann man schließen, daß Al

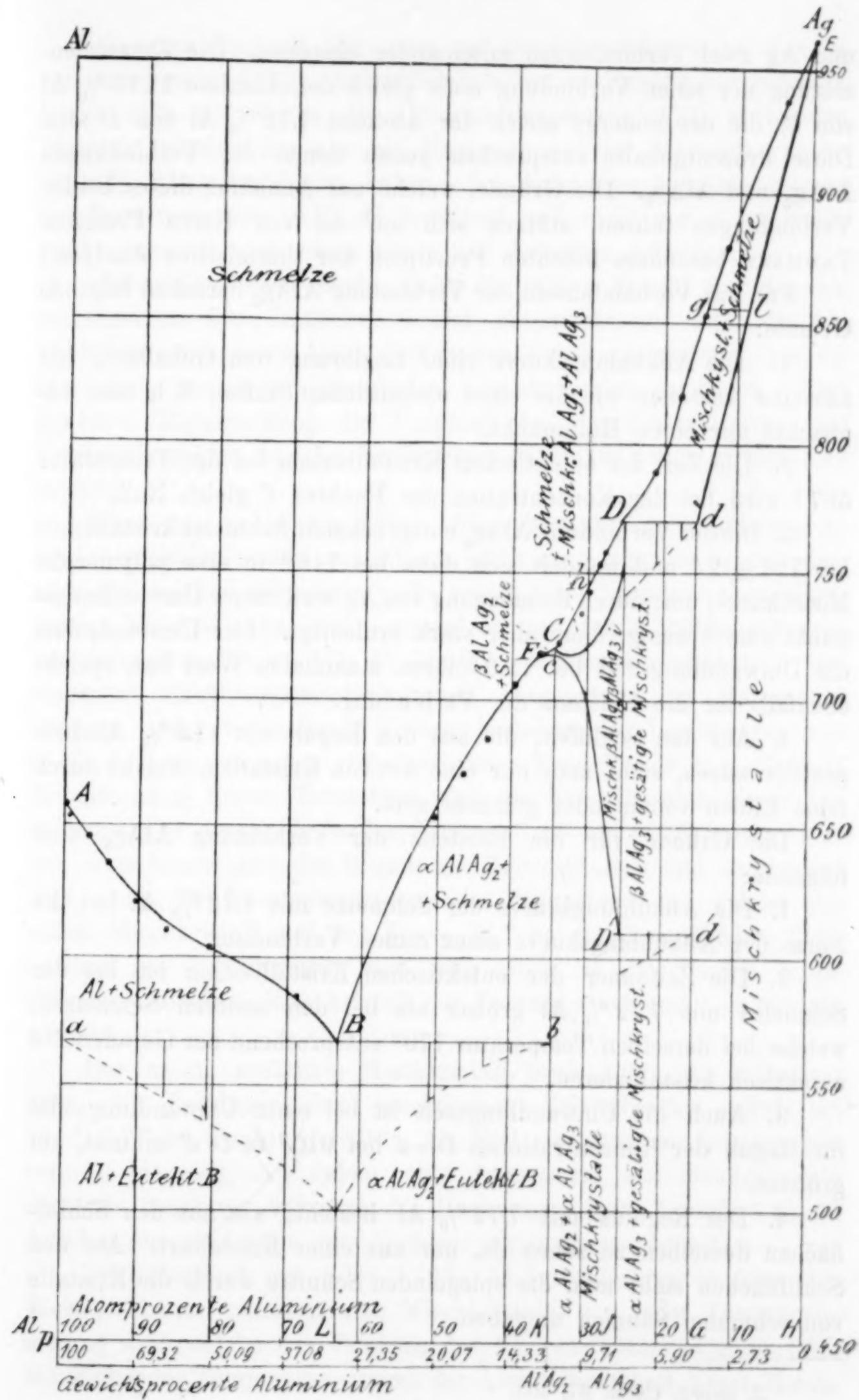


Fig. 1.

und Ag zwei Verbindungen miteinander eingehen. Die Zusammensetzung der einen Verbindung muß gleich der Abszisse 11.15 % Al von C, die der anderen gleich der Abszisse 7.72 % Al von D sein. Diese Prozentgehalte entsprechen genau denen der Verbindungen AlAg_2 und AlAg_3 . Die Gründe, welche zur Annahme dieser beiden Verbindungen führen, stützen sich auf die von Herrn Professor TAMMANN besonders betonten Prinzipien der thermischen Analyse.¹

Für das Vorhandensein der Verbindung AlAg_2 sprechen folgende Gründe:

1. Die Abkühlungskurve einer Legierung vom Gehalte C hat dasselbe Aussehen wie die eines einheitlichen Stoffes, d. h. man beobachtet nur einen Haltepunkt.
2. Die Zeit der eutektischen Kristallisation bei der Temperatur 567° wird bei der Konzentration des Punktes C gleich Null.
3. Die der Verbindung AlAg_2 entsprechende Schmelze kristallisiert bei $721 \pm 2^\circ$ und wandelt sich dann bei 718° in eine polymorphe Modifikation um; durch Beimengung von Ag wird dieser Umwandlungspunkt zuerst wenig, dann aber stark erniedrigt. Der Umstand, daß die Umwandlerzeit bei 11.3 % ihren maximalen Wert hat, spricht ebenfalls für die Existenz der Verbindung.
4. Auf den Schliffen, die aus den Reguli mit 11.3 % Al hergestellt waren, sieht man nur eine Art von Kristallen, welche durch feine Linien voneinander getrennt sind.

Die Gründe für die Existenz der Verbindung AlAg_3 sind folgende:

1. Die Abkühlungskurve der Schmelze mit 7.72 % Al hat die Form der Abkühlungskurve einer reinen Verbindung.
2. Die Zeitspanne der eutektischen Kristallisation ist bei der Schmelze mit 7.72 % Al größer als bei den anderen Schmelzen, welche bei derselben Temperatur 770° entsprechend der Geraden Dd eutektisch kristallisieren.
3. Auch die Umwandlerzeit ist bei einer Umwandlung, die für Reguli der Konzentrationen D—d bei 610° in D'd' eintritt, am größten.
4. Der Regulus mit 7.72 % Al besteht, wie aus den Schlußflächen desselben zu sehen ist, nur aus einer Kristallart. Auf den Schlußflächen sieht man die spiegelnden Schnitte durch die Kristalle von schmalen Säumen umgeben.

¹ Z. anorg. Chem. 37, 303.

GAUTIER fand ein Maximum auf der Schmelzkurve bei der Zusammensetzung AlAg_2 , wahrscheinlich hat er Punkte der Schmelzkurve CD mit denen der Umwandlungskurve FD' , verbunden. GUILLET glaubte dagegen ein Maximum auf der Schmelzkurve bei 15.84 % Al gefunden zu haben. Ich habe eine Abkühlungskurve der Legierung mit 16 % Al bestimmt und nicht nur einen Haltepunkt, sondern auch einen Knick auf derselben gefunden.

Jedenfalls haben beide nicht die nötige Anzahl von Konzentrationen in dem fraglichen Gebiet untersucht und auch die Abkühlungskurven einer nicht genügenden Kritik unterworfen, um die hier etwas kompliziert gestalteten Verhältnisse zu entwirren. Eine genauere Untersuchung der Vorgänge bei der Kristallisation und Umwandlung der Al—Ag-Legierungen führt uns zu folgender Auffassung.

Fügt man zu reinem Silber kleine Mengen von Aluminium, so wird der Schmelzpunkt des Silbers stark erniedrigt, es kristallisiert aber aus solchen Schmelzen nicht reines Silber, sondern aluminiumhaltige Mischkristalle, denn einmal ist auf den Abkühlungskurven der Schmelzen bis zu 4 % Al deutlich ein Temperaturintervall verringelter Abkühlungsgeschwindigkeit ausgeprägt, ein Haltepunkt dagegen nicht vorhanden. Ferner bestehen die Legierungen von 0 bis 4 % Al aus unter sich homogenen Kristallen (Fig. 4, Tafel I). Entsprechend diesen Tatsachen wird die Kristallisation dieser Legierungsreihe durch die beiden Kurven DgE und dlE beschrieben. Die erste Kurve gibt den Beginn der Kristallisation und zu gleicher Zeit auch die Zusammensetzung der Schmelzen an, welche mit einem Mischkristall auf der Kurve dlE bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht sind. So ist z. B. im Punkte g die Schmelze mit dem Mischkristall der Zusammensetzung l im Gleichgewicht.

Der an Al gesättigte Mischkristall muss 4.0 % Al enthalten, denn die Zeitspanne der eutektischen Kristallisation wird bei $771^\circ \pm 2^\circ$ im Punkte d (4.0 % Al) Null und nur die Legierungen von 0 bis 4 % Al haben eine homogene, auf Mischkristalle deutende Struktur, während die Legierungen mit 5 und 6 % Al deutlich aus zwei ganz verschiedenen Kristallarten bestehen.

Die Schmelzen mit 4 bis 7.72 % Al kristallisieren in folgender Weise. Zuerst scheiden sich Mischkristalle von einer Zusammensetzung aus, welche den Punkten des Kurvenstückes ld entspricht. Mit sinkender Temperatur nimmt der Aluminiumgehalt dieser Misch-

kristalle bis zum Gehalt des gesättigten Mischkristalles d zu. Dann beginnt, wenn die Konzentration der Schmelze bis auf die des Punktes D gestiegen ist, die Ausscheidung der Kristallart AlAg_3 , und der Rest der restierenden Schmelze von der Zusammensetzung AlAg_3 kristallisiert. Dementsprechend muss die Struktur der Legierungen zwischen 4 und 7.72 % Al eine ganz besondere sein, weil dieselben zwei Kristallarten, welche sich nacheinander ausgeschieden haben, aber kein Eutektikum, wie gewöhnlich, enthalten.

Beim Wachsen des Al-Gehaltes der Schmelzen gelangt man zu einer zweiten Reihe von Mischkristallen zwischen den Verbindungen AlAg_3 und AlAg_2 . Während die erste Reihe der Mischkristalle von 0 bis 4 % Al sich ohne Umwandlung bis auf 450° abkühlt, unterliegt die zweite Reihe der Mischkristalle von der Zusammensetzung AlAg_3 bis zur Zusammensetzung AlAg_2 einer Umwandlung, deren Temperatur sich mit wachsendem Al-Gehalt zwischen den Grenzen 610° und 718° , den Umwandlungspunkten der reinen Verbindungen AlAg_3 und AlAg_2 , ändert, und zwar wächst anfangs mit steigendem Al-Gehalt in den Mischkristallen die Umwandlungstemperatur schnell und schliesslich um so langsamer, je mehr sich die Zusammensetzung der Mischkristalle derjenigen der Verbindung AlAg_2 nähert. Mit steigendem Al-Gehalt nimmt die bei der Umwandlung freiwerdende Wärme ziemlich erheblich, wenn auch unregelmässig, zu, wie aus den Zeiten der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven (Tabelle I) zu ersehen ist. Wir stehen hier vor der Frage, ob die Umwandlung der Mischkristalle ohne Trennung ihrer Komponenten, der Verbindungen AlAg_3 und AlAg_2 , vor sich geht, oder ob eine solche eintritt. Im ersten Falle wäre eine gleiche Dauer der beobachteten Haltezeiten zu erwarten, im zweiten Falle wäre dagegen eine Abnahme der Haltezeiten mit abnehmendem Al-Gehalt vorauszusehen. Ferner müfste im zweiten Falle an den Haltepunkt, besonders bei den silberreichen Kristallen, ein Temperaturintervall verzögerter Abkühlungsgeschwindigkeit schliessen, weil hier die Entmischung der Mischkristalle gradatim fortschreiten müfste. Da aber ein solches auf den Abkühlungskurven nicht deutlich zum Ausdruck kam, so müssen wir von einer Entscheidung in der einen oder der anderen Richtung Abstand nehmen, besonders weil auch die Struktur der Legierungen zu einer Entscheidung keine Handhabe bot.

Die Kristallisation der Mischkristalle dieser Reihe wird durch die beiden Kurven $Ch\ D$ und $Ci\ D$ beschrieben. Die Punkte dieser

Kurven sind durch die oberen und unteren Temperaturgrenzen der Kristallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven bestimmt. Die Schmelzkurve BC muß, streng genommen, aus zwei verschiedenen Ästen BF und FC bestehen.

Da sich die Verbindung AlAg_2 bei 718° umwandelt, so sind auf dem Aste FC oberhalb 718° die β -Kristalle von AlAg_2 im Gleichgewicht mit den Schmelzen und auf dem Aste FB unterhalb 718° sind die α -Kristalle im Gleichgewicht mit den Schmelzen. Da

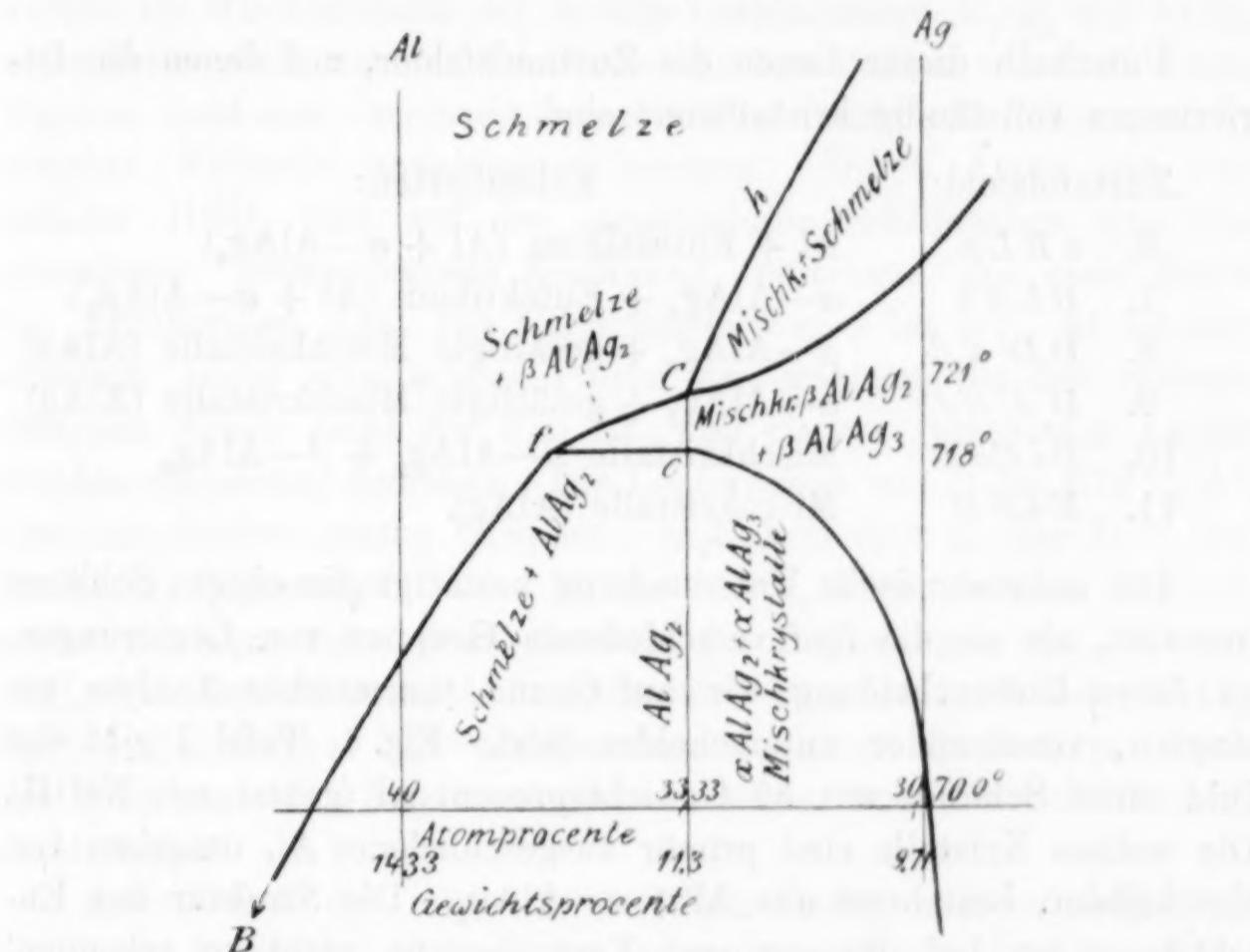


Fig. 2.

sich aber der Ast CF nur über 3° , von 718° bis 721° , erstreckt, so konnte die Existenz dieses Astes, der den Ast BF unter einem sehr kleinen Winkel schneiden muß, nicht direkt nachgewiesen werden. Die horizontale Linie Fe weist auf die Umwandlung der β - AlAg_2 -Kristalle in die entsprechenden α -Kristalle hin. Diese Umwandlung vollzieht sich in Gegenwart geringer Mengen von Schmelze, welche erst bei der Temperatur der Horizontalen, aBb , vollständig kristallisieren (Fig. 1). Zählen wir alle Zustandsfelder, welche auf Grund der oben entwickelten Auffassung der Beobachtungen zu unterscheiden sind, auf, so ergeben sich deren zwölf. Oberhalb der Kurve $ABFCDE$ sind die Legierungen der verschiedensten Zusammensetzung vollständig flüssig.

Unterhalb der Kurve $ABFCD E$ liegen folgende Zustandsfelder, auf denen die Flüssigkeit mit je einer Kristallart im Gleichgewichte ist.

Zustandsfeld:	Kristallarten:
1. <i>A Ba</i>	Al
2. <i>B Fe b</i>	α -AlAg ₂
3. <i>F Ce</i>	β -AlAg ₂
4. <i>Ch Di</i>	Mischkristalle (AlAg ₂ + AlAg ₃)
5. <i>D Ed</i>	Silberreiche Mischkristalle (AlAg).

Unterhalb dieser liegen die Zustandsfelder, auf denen die Legierungen vollständig kristallisiert sind.

Zustandsfeld:	Kristallarten:
6. $a B L p$	$\text{Al} + \text{Eutektikum}$ ($\text{Al} + \alpha\text{-AlAg}_2$)
7. $B L K b$	$\alpha\text{-AlAg}_2 + \text{Eutektikum}$ ($\text{Al} + \alpha\text{-AlAg}_2$)
8. $D D' d' d$	$\beta\text{-AlAg}_3 + \text{gesättigte Mischkristalle}$ (AlAg)
9. $D' d' S J$	$\alpha\text{-AlAg}_3 + \text{gesättigte Mischkristalle}$ (AlAg)
10. $D i C e D'$	Mischkristalle $\beta\text{-AlAg}_2 + \beta\text{-AlAg}_3$
11. $E d S H$	Mischkristalle (AlAg).

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt die obigen Schlüsse insoweit, als sie die fünf verschiedenen Gruppen von Legierungen, zu deren Unterscheidung wir auf Grund thermischer Analyse gelangten, voneinander unterscheiden lässt. Fig. 1, Tafel I gibt das Bild eines Schließes mit 90 Gewichtsprozent Al (geätzt mit NaOH). Die weißen Kristalle sind primär ausgeschiedenes Al, umgeben von Eutektikum, bestehend aus $\text{Al} + \alpha\text{-AlAg}_2$. Die Struktur des Eutektikums ist bei der geringen Vergrößerung nicht zu erkennen, aber bei größerer Verstärkung deutlich sichtbar. Fig. 2 gibt die Struktur der Legierung mit 20 Gewichtsprozent Al (geätzt mit verdünnter Salpetersäure). Die weißen Kristalle sind die Verbindung AlAg_2 , welche von Eutektikum umgeben ist, dessen Struktur ebenfalls erst bei stärkerer Vergrößerung sichtbar wird. Fig. 3 bezieht sich auf eine Legierung mit 6 Gewichtsprozent Al, welche nicht geätzt ist. Die weißen Kristalle sind primär ausgeschiedene gesättigte Mischkristalle mit 4 Gewichtsprozenten Al, dieselben sind von der Verbindung AlAg_3 umgeben. Auch bei 300 facher Vergrößerung ist die Struktur dieser schwarzen Kristallflächen durchaus homogen. Die gesättigten Mischkristalle sind also nicht von einem Eutektikum, sondern von einer homogenen Phase umgeben. Bei der Ätzung mit verdünnter HNO_3 verändert sich die Verbindung

AlAg_3 fast nicht, während die Mischkristalle mit 4 Gewichtsprozenten Al schnell angegriffen werden. Die Mischkristalle (4% Al) sind härter, als die Verbindung AlAg_3 ; deshalb liegen die Kristalle der Verbindung AlAg_3 auf den Flächen des Schliffes immer tiefer, als die gesättigten Mischkristalle. Schliefslich lässt Fig. 4 auf dem Schliff der Legierung mit 3 Gewichtsprozenten Al eine polyedrische Struktur, wie sie bei Mischkristallen nicht selten vorkommt, erkennen. Die Legierungen von 7.72 bis 11.3 Gewichtsprozenten Al, welche als Mischkristalle der beiden Verbindungen AlAg_2 und AlAg_3 aufzufassen sind, nehmen leicht eine schöne Politur an. Auf diesen Flächen sieht man vereinzelt unregelmäßig verlaufende Risse, welche einzelne Kristalle voneinander trennen. Durch Ätzen mit verdünnter HNO_3 tritt auf den strukturlosen Schliffflächen eine fein granulierte, unregelmäßige Zeichnung, bestehend aus einer Reihe von Ätznäpfchen, auf. Die Legierungen von 0 bis 4% Al nehmen ebenfalls leicht eine schöne Politur an, während bei den anderen Gruppen dieses nicht der Fall ist, weil sie aus verschiedenen harten Strukturelementen bestehen. Die Legierungen mit 0 bis 7.72% Al, also die beiden ersten Gruppen, verändern sich an der Luft fast gar nicht; Legierungen von 7.72 bis 11.3% Al werden an der Luft etwas dunkler; sehr stark dunkeln die Legierungen von 11.3 bis 30% Al. Der schwarze Anflug löst sich langsam in Säuren (HNO_3 , H_2SO_4) aber nicht in Natronlauge, Ammoniak und Cyankalium. Nach der Wirkung von Salpetersäure schwärzen sich die Schliffflächen nicht mehr.

Auf Grund des oben mitgeteilten kann man zu folgenden Schlüssen kommen: Al und Ag geben zwei Verbindungen, deren Formeln AlAg_3 und AlAg_2 sind. Die erste entspricht den gewöhnlichen Valenzen der beiden Metalle, die andere, AlAg_2 könnte, wenn man sie verdoppelt, mit jenen Valenzen in Übereinstimmung gebracht werden.

Zum Schlusse erachte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Professor TAMMANN meinen aufrichtigen Dank für seine wertvollen Ratschläge während der Arbeit abzustatten.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XIII.

Über Gold-Zinnlegierungen.

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Die Frage nach der Existenz chemischer Verbindungen zwischen Gold und Zinn ist schon mehrfach erörtert worden. MATTHIESSEN,¹ welcher die elektrische Leitfähigkeit von Gold-Zinnlegierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung bestimmte, fand, dass das Leitvermögen bei 11 und 60 % Zinn je ein Minimum, bei 37 % Zinn dagegen ein ausgeprägtes Maximum erreicht. Hieraus glaubte MATTHIESSEN auf das Vorhandensein zweier chemischer Verbindungen Au_4Sn und Au_2Sn_5 von minimaler und einer Verbindung $AuSn$ von maximaler Leitfähigkeitschliessen zu können. Später untersuchte LAURIE² die elektromotorischen Kräfte von Gold-Zinnlegierungen (zwischen 10—50 % Zinn) gegen reines Gold in Lösungen von Zinn- bzw. Goldchlorid und beobachtete mit abnehmendem Zinngehalt bei 37 % einen plötzlichen Potentialabfall von 1.3 auf 0.95 Volt. Die Annahme MATTHIESSENS bezüglich der Existenz einer Verbindung $AuSn$ wird also durch die Arbeit von LAURIE bestätigt. Wie MAEY³ festgestellt hat, lässt dagegen das Verhalten der spezifischen Volumina von Gold-Zinnlegierungen sichere Schlüsse auf das Vorhandensein von

¹ Über die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen. *Pogg. Ann.* **110** (1860), 190. — *Phil. Trans.* **150** (1860), 161.

² On the existence of a compound of gold and tin. *Phil. Mag.* [5] **33** (1892), 94.

³ Das spez. Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen. *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 292.

Verbindungen nicht zu, da die größte Abweichung zwischen dem additiv berechneten und dem gefundenen Volumen nur 0.00108 des Gesamtvolumens beträgt. Aus einer Arbeit von HEYCOCK und NEVILLE¹ ist für den Verlauf der Schmelzkurve zu entnehmen, dass der Schmelzpunkt von Zinn durch Zusatz von Gold bis zu 10 Gewichtsprozenten um 18° erniedrigt wird.

Nach den angeführten Beobachtungen ist die Existenz einer chemischen Verbindung AuSn wahrscheinlich, die von Verbindungen Au_4Sn und Au_2Sn_5 dagegen zweifelhaft. Es wurde daher in dieser Arbeit versucht, unter Anwendung der thermischen Analyse, verbunden mit einer mikroskopischen Untersuchung der Struktur festzustellen, welche chemische Verbindungen Gold und Zinn miteinander eingehen.

I. Das Zustandsdiagramm.

Die Ausführung der thermischen Analyse, sowie die übersichtliche Zusammenfassung der auf diesem Wege erhaltenen Resultate in Form eines Zustandsdiagrammes wurde bereits bei Gelegenheit der Gold-Bleilegierungen² näher beschrieben; es bleibt hier daher nur noch folgendes hinzuzufügen.

Die Menge der verwendeten Metallgemische betrug bei allen Versuchen 20 g. Legierungen mit 0—40% Zinn wurden auf 1100—500°, solche mit 40—100° Zinn auf 500—300° erhitzt und die Abkühlungskurven von diesen Temperaturen ab bis 250 bzw. 180° verfolgt. Das Bedecken der geschmolzenen Legierungen mit gepulverter Holzkohle zur Verhütung der Oxydation von Zinn erwies sich auch hier als genügend. Beim Zurückwagen verschiedener Legierungen ergab sich ein durchschnittlicher Gewichtsverlust von 0.015 g, der einem Abbrande von 0.07% entsprechen würde. Wie sich durch wiederholte Aufnahme von Abkühlungskurven derselben Schmelze feststellen ließ, hat jedoch eine so geringe Konzentrationsänderung keinen merklichen Einfluss auf die Temperaturen und Zeiten der Kristallisation; dieselben stimmten innerhalb der unter den Versuchsbedingungen erreichbaren Genauigkeit von ± 0.5° bzw. ± 3 Sekunden überein. Die Temperaturen wurden mit den früher benutzten Apparaten gemessen und mit Hilfe der früher ermittelten Korrekturen auf die Skala des Lufthermometers bezogen.

¹ On the freezing points of triple alloys of gold, cadmium and tin. *Journ. Chem. Soc.* **59** (1891).

² *Z. anorg. Chem.* **45**, 11.

In Tabelle 1 a und 1 b sind die Resultate der Abkühlungsversuche unter Angabe des Zinngehaltes in Gewichts- und Atomprozenten¹ zusammengestellt. Tabelle 1 a enthält ein Verzeichnis derjenigen Temperaturen, bei denen die primäre Ausscheidung einer Kristallart beginnt, Tabelle 1 b die Temperaturen der eutektischen Ausscheidung zweier Kristallarten, außerdem die Kristallisierungszeiten, ausgedrückt in Sekunden.

Tabelle 1 a.

Zinngehalt der Legierung		Beginn d. primären Aus- scheidung einer Kristallart		Bezeichnung der Kristallart
Gewichts-%	Atom-%	Temp. in °	Zeit in Sek.	
0.00	0.00	1064	110	Au
5.00	8.02	932		
10.00	15.55	714		
20.00	29.30	—		
25.00	35.58	331		AuSn
30.00	41.53	385		
37.63	50.00	418	280	
40.00	52.50	412		
45.00	57.56	393		
50.00	62.37	367		
55.00	66.94	344		
60.00	71.31	309		
65.00	75.48	301		AuSn ₂
70.00	79.46	286		
75.00	83.26	285		
80.00	86.89	258		
85.00	90.38	249		AuSn ₄
90.00	92.57	—		
95.00	96.93	224		Sn
100.00	100.00	232	200	

Auf Grund dieser Bestimmungen wurde das in Fig. 1 wiedergegebene Zustandsdiagramm der Gold-Zinnlegierungen entworfen.

Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ist wie gewöhnlich durch Senkrechte angedeutet, deren Länge den beobachteten Zeiten proportional ist. Auf $b'b'$, dD , $f'f''$ sind 10 Sekunden Kristallisierungs-

¹ Als Atomgewicht für Gold ist 197.2, für Zinn 119.0 angenommen.

Tabelle 1 b.

Zinngehalt der Legierung	Eutektische Kristallisation	Bezeichnung des Eutektikums		
Gewichts-%	Atom-%	Temp. in °	Zeit in Sek.	
5.00	8.02	280	110	Mischkristalle + AuSn
10.00	15.55			
20.00	29.30			
25.00	35.58			
30.00	41.53			
40.00	52.50	309	40	AuSn + AuSn ₂
45.00	57.56	309	120	
50.00	62.37	308	190	
55.00	66.94	311	250	
60.00	71.31	309	200	
60.00	71.31	252	50	AuSn ₃ + AuSn ₄
65.00	75.48	252	80	
70.00	79.46	252	120	
75.00	83.26	252	90	
80.00	86.89	252	50	
65.00	75.48	217	30	AuSn ₄ + Sn
70.00	79.46	217	70	
75.00	83.26	217	110	
80.00	86.89	217	150	
85.00	90.38	217	250	
90.00	92.57	217	335	
95.00	96.93	217	170	

dauer durch 1 mm, auf eE der besseren Übersichtlichkeit wegen durch $\frac{1}{2}$ mm Länge ausgedrückt.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, fällt die Schmelzkurve vom Schmelzpunkt des reinen Goldes A steil ab bis zu dem eutektischen Punkte B . Von hier wieder ansteigend bildet sie in C ein ausgeprägtes Maximum. In dem weiteren absteigenden Verlaufe der Schmelzkurve treten bei D und E zwei deutliche Knickpunkte auf, an die sich die beiden eutektischen Horizontalen Dd bzw. Ee anschließen. Der zweite eutektische Punkt F liegt nur wenig niedriger als der Schmelzpunkt G des reinen Zinns.

Aus den goldreichen Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Gold, sondern zinnhaltige Mischkristalle aus. Der gesättigte Mischkristall muss gegen 5 % Zinn enthalten, denn die Kristallisationsdauer bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen

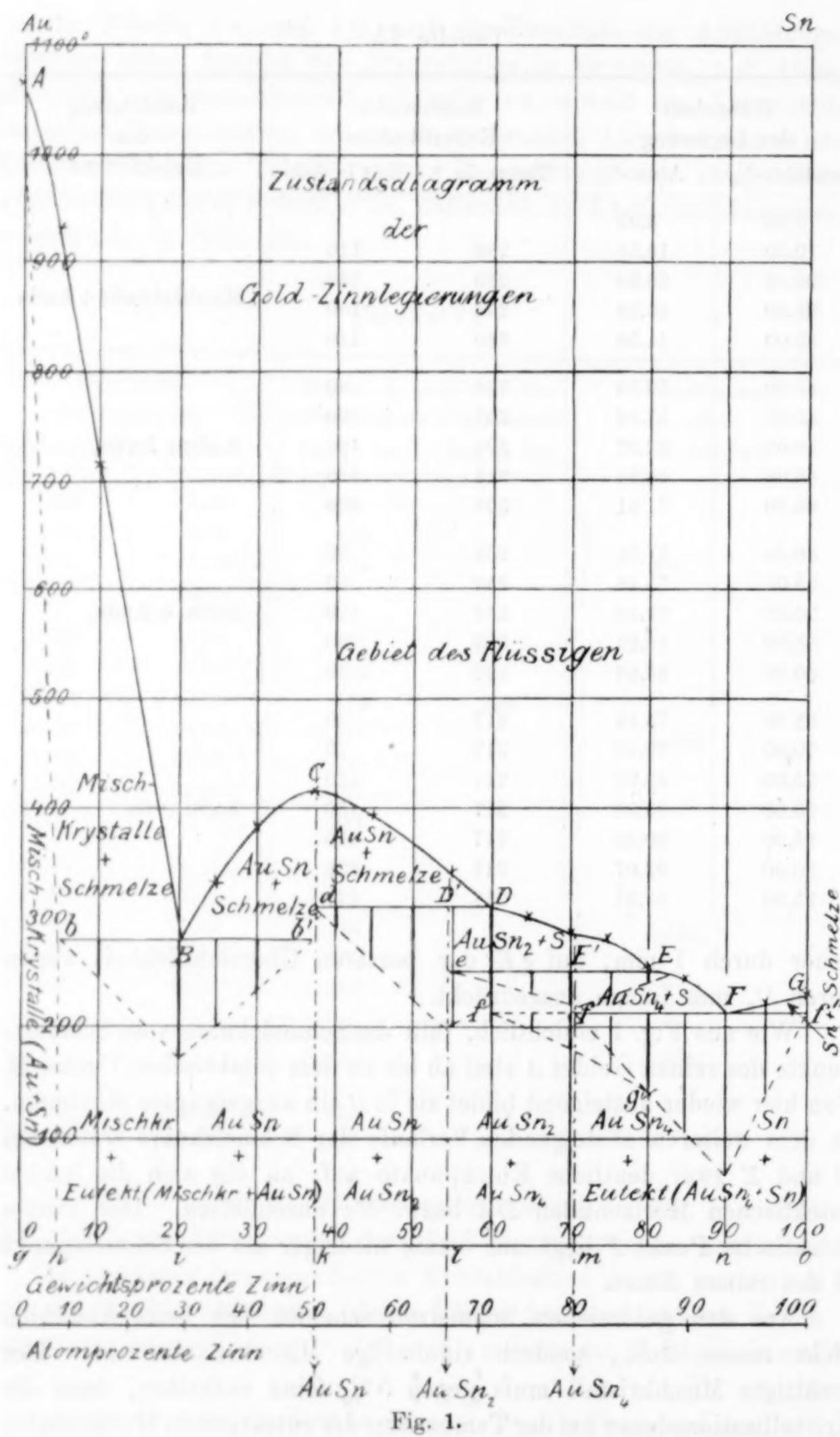


Fig. 1.

bb' wird bei 5 % Zinn gleich Null. Auf der Schleiffläche einer rasch abgekühlten Legierung mit 5 % Zinn erkennt man gelbe Goldkörner, umhüllt von weißen Mischkristallen, zwischen denen sich eine geringe Menge Eutektikum befindet. Erhält man aber eine Schmelze von derselben Zusammensetzung mehrere Stunden lang bei ca. 800° in einem breiförmigen Zustande, so ist die Struktur der Legierung viel homogener geworden. Das Eutektikum ist fast vollständig verschwunden, die Menge der weißen Kristalle hat bedeutend zugenommen und die Färbung ändert sich von den schwach gelblichen zu den weißen Partien ganz allmählich.

Die Verbindung AuSn.

Aus dem Vorhandensein des Maximums C (vergl. Fig. 1) folgt, dass Gold und Zinn untereinander eine chemische Verbindung bilden. Mit Hilfe des von Herrn Professor G. TAMMANN¹ angegebenen Verfahrens lässt sich ihre Zusammensetzung folgendermaßen ermitteln.

1. Die Schmelzkurve hat in C ein deutliches Maximum, dessen Scheitelpunkt zufolge graphischer Interpolation bei einem Zinngehalt von $37.5 \pm 0.3\%$ liegt.
2. Die Kristallisationsdauer auf der eutektischen Horizontalen bb' wird bei 37.0 % Zinn gleich Null.
3. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf dd' wird bei 37.2 % Zinn ebenfalls gleich Null.
4. Die Abkühlungskurve einer Legierung, deren Zinngehalt 37.63 % beträgt, hat bei 418° einen ausgeprägten Haltepunkt von 280 Sekunden Dauer. Aus dem weiteren Verlaufe der Abkühlung geht hervor, dass eine Ausscheidung bei den Temperaturen der eutektischen Horizontalen bb' und dd' nicht mehr stattfindet. Die ganze Schmelze kristallisiert also bei einer Temperatur und verhält sich somit wie ein reiner Stoff.

Aus obigen Bestimmungen der Zusammensetzung erhält man als Mittelwert 37.33 % Zinn, während die Formel AuSn 37.63 % erfordert.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur wird diese Folgerung bestätigt. Von 20—60 % Zinn enthalten die Legierungen dendritisch angeordnete, meist abgerundete Kristalle, welche für dieses Konzentrationsgebiet charakteristisch sind und sich von den bereits erwähnten Mischkristallen durch ihr Verhalten beim

¹ Z. anorg. Chem. 37, 303.

Ätzen mit Königswasser unterscheiden. Erstere färben sich bald dunkel, letztere bleiben hell, da sie von dem Ätzmittel viel langsamer angegriffen werden. Die Menge der ausgeschiedenen Kristalle AuSn ist um so größer, je mehr sich die Gesamtkonzentration der Legierung dem Zinngehalt der reinen Verbindung (37.63 %) nähert. Die Schließfläche einer Legierung von dieser Zusammensetzung hat ein auch nach dem Ätzen vollkommen homogenes Aussehen, nur an einzelnen Stellen gewahrt man feine Säume zwischen den dicht aneinander gedrängten Kristallen.

Die Verbindung AuSn bildet sich beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von 37.63 Gewichtsteilen Zinn mit 62.37 Gewichtsteilen Gold ohne merkliche Wärmetonung; die Volumenveränderung ist ebenfalls nur sehr gering und beträgt nach MAEYS Berechnung für eine Legierung mit 37 % Zinn, wie bereits erwähnt, $\Delta v = +0.00108$. Demnach hätte man hier den ungewöhnlichen Fall, dass die Bildung einer chemischen Verbindung aus einem mechanischen Gemenge unter Dilatation erfolgt. Die Verbindung AuSn schmilzt bei 418 °; sie stellt im Bruch eine glänzende, silbergrau gefärbte Metallmasse dar, welche sich von den weichen, äußerst dehbaren Komponenten Gold und Zinn durch ihre bedeutende Sprödigkeit und Härte unterscheidet. Das elektrische Leitvermögen¹ übertrifft das aller übrigen Gold-Zinnlegierungen, mit Ausnahme der goldreichsten, zwischen 0 und 5 % Zinn.

Gegen Einwirkung von Säuren zeigt sich die Verbindung ebenso widerstandsfähig wie reines Gold, da sie bei gewöhnlicher Temperatur von konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure überhaupt nicht, von Königswasser nur langsam angegriffen wird.

Die Verbindung AuSn₂.

Bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen *dD* (vergl. Fig. 1) setzen sich primär ausgeschiedene Kristalle AuSn mit der restierenden Schmelze in eine zweite, zinnreichere Verbindung um, die sich bei den Temperaturen des Kurvenastes *DE* direkt aus der Schmelze abscheidet. Ihre Zusammensetzung kann folgendermaßen festgestellt werden.

1. Die Zeitdauer der Kristallisation auf der eutektischen Horizontalen *dD* erreicht mit 260 Sekunden ihren größten Wert für eine Schmelze mit 54.3 % Zinn.

¹ MATTHIESSEN, I. c., S. 1.

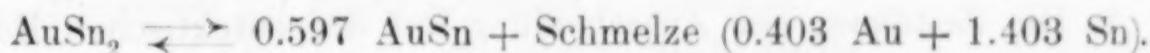
2. Der Endpunkt der eutektischen Horizontalen eE liegt, wie die Extrapolation der für 60, 65 und 70% Zinn beobachteten Kristallisationszeiten ergibt, bei 54.0% Zinn.

3. Aus der Abkühlungskurve einer Legierung, welche 55% Zinn enthielt, war zu ersehen, dass in der Tat eine Ausscheidung bei der Temperatur von eE nicht mehr stattfindet. Da ferner die Wärmemenge, welche frei wird, indem sich primär abgeschiedene Kristalle AuSn mit der restierenden Schmelze in die neue Verbindung umsetzen, bei 54.3% Zinn ihr Maximum erreicht, so muss diese Reaktion hier vollständig verlaufen. Infolgedessen kann die Legierung nur aus der reinen Verbindung bestehen.

Aus obigen Bestimmungen erhält man 54.3% als Mittelwert; 54.68% ist aber der Zinngehalt einer Verbindung von der Formel AuSn_2 .

Mit dieser Folgerung stimmt das Aussehen der Struktur überein. Nach langsamer Abkühlung besteht eine Legierung mit einem Zinngehalt von 55%, der also nahezu dem der reinen Verbindung AuSn_2 entspricht, aus grossen, dicht gedrängten Kristallen dieser Verbindung, zwischen denen sich nur sehr wenig Eutektikum befindet. Bei der schnelleren Abkühlung dagegen, wie sie bei Aufnahme der Abkühlungskurven innegehalten wurde, war die Struktur derselben Legierung eine abnorme. Die Verbindung AuSn_2 hatte die primär abgeschiedenen Kristalle AuSn umhüllt und sie dadurch verhindert, sich weiter mit der restierenden Schmelze in die erstere Verbindung umzusetzen.¹ Es wäre also infolge der durch die Umhüllung hervorgerufenen Konzentrationsänderung eine Verlängerung der Eutektischen Ee über e hinaus zu erwarten gewesen. Die Menge des sich ausscheidenden Eutektikums war jedoch offenbar zu gering, um auf der Abkühlungskurve einen deutlichen Haltpunkt hervorzurufen.

Bei 308° schmilzt die Verbindung AuSn_2 unter Zerfall in Kristalle AuSn und eine Schmelze, deren Zusammensetzung dem Punkte D entspricht. Dieser Vorgang findet durch folgende, auf Grammmoleküle bezogene Gleichung Ausdruck:



Die sekundäre Ausscheidung der Verbindung AuSn_2 nach obiger Gleichung im Sinne von rechts nach links war stets von Unter-

¹ Vergl. G. TAMMANN, „Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen“. *Z. anorg. Chem.* 45, 24.

kühlungen begleitet, indem die Temperatur vor Beginn der Reaktion regelmäfsig um $16 \pm 1^\circ$ unter den Schmelzpunkt der Verbindung sank, eine Erscheinung, welche insofern für die Verbindung AuSn_2 charakteristisch ist, als sie beim Erstarren der übrigen Gold-Zinnlegierungen niemals beobachtet wurde. Die Kristalle AuSn_2 sind gegen Säuren ebenso beständig wie die Kristalle AuSn . Von letzterer unterscheiden sie sich auffallend durch ihre Form und Grösse. Legierungen, welche die Verbindung AuSn_2 primär ausgeschieden enthalten, zeigen im Bruch ein Gefüge von dünnen, glänzenden Blättchen; einige derselben erreichten unter den gewöhnlichen Abkühlungsbedingungen eine Länge von etwa 10 mm.

Die Verbindung AuSn_4 .

Die Verbindung AuSn_2 wandelt sich ihrerseits mit der Schmelze bei der Temperatur von eE in eine dritte Gold-Zinnverbindung um; dieselbe scheidet sich auf EF primär aus. Es sei hier vorausgeschickt, dass auch diese Verbindung bei ihrer sekundären Bildung aus Kristallen AuSn_2 und der restierenden Schmelze erstere umhüllt. Da die Umhüllungen hier jedoch in viel stärkerem Mafse auftreten, so bewirken sie auch eine erheblichere Konzentrationsänderung der restierenden Schmelze, was sich im Zustandsdiagramm durch die anomale Verlängerung ff' der eutektischen Horizontalen ff'' zu erkennen gibt. Die Dauer der Ausscheidung auf derselben ist durch die gestrichelte Linie $f'g'$ angedeutet. Zufolge Extrapolation der für Legierungen mit 80, 85 und 90 % Zinn erhaltenen Werte müfste die Kristallisationsdauer bei 70.0 % Zinn gleich Null werden. Um dies zu beweisen, wurde die Legierung zur Freilegung der Einschlüsse fein gepulvert und mehrere Stunden lang auf etwas über 260° erhitzt. Aus der nach dem Erhitzen aufgenommenen Abkühlungskurve ergab sich, dass nun die Umwandlung der Kristalle AuSn_2 mit der Schmelze in die neue Verbindung vollständig verlaufen war, da eine Ausscheidung bei der Temperatur von ff' nicht mehr stattfand. Die Zusammensetzung dieser Verbindung lässt sich also in derselben Weise bestimmen wie die der vorigen.

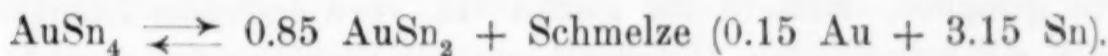
1. Die Zeitdauer der Ausscheidung auf der eutektischen Horizontalen eE erreicht ihr Maximum bei 70.7 % Zinn.
2. Zufolge Extrapolation der für 80, 85 und 90 % Zinn erhaltenen Kristallisationszeiten wird die Dauer der Ausscheidung auf der eutektischen Horizontalen für eine Legierung mit 71.0 % gleich Null.

3. Kühlt man eine gepulverte, längere Zeit auf etwa 260° erhitzte Legierung mit 70.0% Zinn sehr langsam ab, so tritt eine Ausscheidung bei 217° nicht mehr ein.

Der Mittelwert aus obigen Bestimmungen beträgt 70.6% und stimmt gut überein mit dem Zinngehalt von 70.71% einer Verbindung von der Formel AuSn_4 .

Auf den Schliffflächen der Legierungen von 55—90% Zinn ist die Kristallart AuSn_4 leicht von den anderen zu unterscheiden. Ihre Verschiedenheit von der Verbindung AuSn_2 tritt sehr schön und augenfällig hervor, wenn man die Schritte mit Salpetersäure ätzt. Hierbei färben sich die Kristalle AuSn_4 lebhaft goldbraun, während die Verbindung AuSn_2 ihr blankes, silberweisses Aussehen behält.

Auf 252° erhitzt zerfällt die Verbindung AuSn_4 analog der Verbindung AuSn_2 in Kristalle dieser Verbindung und eine Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *E* nach der Gleichung:



Ungeätzt gleicht sie der Verbindung AuSn_2 , ist aber bedeutend weicher und viel weniger politurfähig als diese. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren ist geringer als die der Verbindung AuSn_2 , jedoch gröfser als die von reinem Zinn.

Die Zustandsfelder.

Eine Übersicht der Zustandsfelder des Gold-Zinndiagrammes, sowie der Stoffe, welche auf ihnen stabil sind, gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Zustandsfelder.

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve *A B C D E F G*.

II. Gebiete mit einer Kristallart:

<i>A b h g</i>	ungesättigte Mischkristalle (Au+Sn)
----------------	-------------------------------------

III. Gebiete mit einer Kristallart + Schmelze:

<i>A B b</i>	ungesättigte Mischkristalle
<i>B C b'</i>	AuSn
<i>C D d</i>	AuSn
<i>D' E e</i>	AuSn_2
<i>E' F f</i>	AuSn_4
<i>F G f''</i>	Sn

IV. Gebiete mit zwei Kristallarten:

<i>b Bi h</i>	gesättigte Mischkristalle + Eutekt. (Mischkr. + AuSn)
<i>B b'ki</i>	AuSn + Eutekt. (Mischkrist. + AuSn)
<i>d D'lk</i>	AuSn + Eutekt. (AuSn + AuSn ₂)
<i>e E'ml</i>	AuSn ₂ + Eutekt. (AuSn ₂ + AuSn ₄)
<i>f Fn m</i>	AuSn ₄ + Eutekt. (AuSn ₄ + Sn)
<i>F f''on</i>	Sn + Eutekt. (AuSn ₄ + Sn)

II. Die Struktur als Legierungen.

Die Legierungen von Gold mit Zinn zeichnen sich ähnlich wie die Gold-Bleilegierungen durch ungewöhnlich schöne und deutliche Struktur aus, welche zwischen 60 und 90 % Zinn infolge der Größe der Kristalle schon mit bloßem Auge gut zu erkennen ist. Um die einzelnen Strukturelemente deutlich hervortreten zu lassen, wurden die Schrifflächen mittels Königswasser bzw. konzentrierter Salpetersäure geätzt. Ersteres erwies sich für goldreichere Legierungen geeignet, letztere für solche mit vorwiegendem Zinngehalt. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Struktur der so geätzten Schritte war es leicht, sich von der Richtigkeit der Schlüsse, welche aus dem Zustandsdiagramm gezogen wurden, zu überzeugen.

Von 0—20 % Zinn enthalten die Legierungen, welche rasch abgekühlt worden waren, folgende 3 Strukturelemente:

1. Primär ausgeschiedene Goldkörner umhüllt von
2. Mischkristallen aus Gold und Zinn.
3. Ein Eutektikum.

Bereits ohne Anwendung eines Ätzmittels sieht man über die Schriffläche zerstreut zahlreiche Goldkörner von meist ganz unregelmäßiger Gestalt. Durch ihre gelbe Farbe unterscheiden sie sich deutlich von den sie umhüllenden weißen Mischkristallen. Ätzt man die Schrifflächen mit Königswasser, so treten die Umrisse der Goldkörner deutlicher hervor, außerdem wird zwischen den Mischkristallen das dunkelgefärbte Eutektikum sichtbar.

Auf den Schrifflächen äußerst langsam abgekühlter Legierungen waren dagegen scharf umgrenzte Goldeinschlüsse nicht mehr wahrzunehmen, indem hier eine vollkommene Diffusion des Zinns in die Goldkristalle stattgefunden hatte.

Um das Aussehen einer bei langsamer Abkühlung erhaltenen Struktur zu veranschaulichen, ist in Fig. 1 (Tafel II) aus einer Legierung mit 5 % Zinn eine Stelle gewählt, wo das Eutektikum noch nicht vollständig verschwunden ist. Man sieht große, dicht

gedrängte Mischkristalle von undeutlich polyedrischer Form; die in der Mitte gelbliche Färbung geht nach dem Rande zu in weiß über; zugleich nimmt dabei die Härte ab, was aus dem Umstände zu erkennen ist, dass die mittleren Partien nach dem Schleifen im Relief stehen. Zwischen den Mischkristallen haben sich noch geringe Mengen Eutektikum ausgeschieden. Fig. 2 zeigt primär abgeschiedene, gesättigte Mischkristalle. Die Struktur des hier in größerer Menge vorhandenen Eutektikums ist besonders auf der rechten Hälfte der Abbildung gut zu erkennen.

Die Schritte von 20—60 % Zinn enthalten die primär ausgeschiedene Verbindung AuSn (vergl. Fig. 3, 4, 5). Die meist abgerundeten Kristalle AuSn sind in Fig. 4 und 5 dendritisch angeordnet; auf Fig. 3 sieht man einzelne Kristalle von polyedrischer Begrenzung. Das hellgefärbte Eutektikum besteht in Fig. 3 und 4 aus der Verbindung AuSn und Mischkristallen, das etwas dunklere in Fig. 5 aus den beiden Verbindungen AuSn und AuSn₂. Da die Widerstandsfähigkeit der Verbindung AuSn gegen Einwirkung der zum Ätzen verwendeten Säuren einerseits geringer ist als die der Mischkristalle, andererseits größer als die der Verbindung AuSn₂, so erscheinen die Kristalle AuSn in Fig. 3 und 4 dunkler, in Fig. 5 heller als das sie umgebende Eutektikum. Den Typus einer bei rascher Abkühlung erhaltenen abnormalen Struktur zeigt Fig. 6. Helle, primär ausgeschiedene Kristalle AuSn sind umhüllt von der stärker geätzten Verbindung AuSn₂, dazwischen hat sich ein noch dunkler gefärbtes Eutektikum, bestehend aus den Verbindungen AuSn₂ und AuSn₄, abgeschieden. Der Zinngehalt der Legierung betrug 55 %, war also etwas größer als der der reinen Verbindung AuSn₂ (54.68 %); normalerweise hätte also der Schliff nur aus Kristallen AuSn₂ und wenig Eutektikum bestehen dürfen. Dass dies bei geeigneter langsamer Abkühlung in der Tat zu erreichen ist, geht aus Fig. 7 (Tafel III) hervor; hier hat die Struktur ganz das zuletzt beschriebene Aussehen.

Auf den Schiffflächen der Legierungen mit 60—80 % Zinn findet man die Verbindung AuSn₂ als primäre Ausscheidung. In Fig. 8 sind die Kristallblättchen dieser Verbindung im Querschnitt abgebildet; die Zwischenräume sind durch ein dunkleres Eutektikum, aus den Verbindungen AuSn₂ und AuSn₄ bestehend, ausgefüllt. Ein weiteres Beispiel von abnormaler Struktur bildet Fig. 9. Da der Zinngehalt dieser Legierung (70 %) nahezu der Zusammensetzung der reinen Verbindung AuSn₄ entspricht, so müfste diese Kristallart

hier allein vorhanden sein. Statt dessen bemerkt man grofse, weifse Kristalle AuSn_2 , welche von der dunkler geätzten Verbindung AuSn_4 umhüllt sind. Wie aus Fig. 10 ersichtlich, kann jedoch durch langsame Abkühlung auch ohne vorheriges Pulverisieren, eine vollkommenere Umwandlung der Kristalle AuSn_2 in die Kristalle AuSn_4 erzielt werden; erstere sind hier bis auf wenige Überreste am linken Rande der Abbildung vollständig aufgezehrt.

Das Aussehen der Legierungen mit 80—90 % Zinn ist an einem Beispiel in Fig. 11 wiedergegeben. In dem Eutektikum aus Zinn und der Verbindung AuSn_4 liegen grofse, primär abgeschiedene Kristalle dieser Verbindung regellos zerstreut.

Zwischen 90 und 100 % Zinn sieht man auf den Schlifflächen primär ausgeschiedene Zinnkristalle. Das sie umgebende Eutektikum ist dasselbe wie in Fig. 11. Da es beim Ätzen mit Salpetersäure weniger stark angegriffen wird als reines Zinn, so erscheint es in Fig. 12 hell, während die zahlreich ausgeschiedenen Zinnkristalle dunkel gefärbt sind.

Zum Vergleich sind in Fig. 2 zusammengestellt:

1. Die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit nach MATTHIESSEN.
2. Die Kurve der elektromotorischen Kraft nach LAURIE.
3. Die Kurve der spezifischen Volumina.
4. Das Zustandsdiagramm der Gold-Zinnlegierungen.

Tabelle 3.

Zinngehalt in Gewichts-%	Spez. Gewicht	Spez. Volumen
0	19.265	0.05192
12.8	16.367	0.06110
22.7	14.243	0.07021
37.0	11.833	0.08451
47.0	10.794	0.09264
54.0	10.168	0.09835
59.5	9.715	0.10293
63.8	9.405	0.10633
70.3	8.931	0.11197
77.9	8.470	0.11807
84.2	8.118	0.12318
90.7	7.801	0.12819
96.6	7.441	0.13439
100.0	7.294	0.13710

Da MAEY¹ in der bereits erwähnten Arbeit nur das spezifische Volumen einer Legierung mit 37 % Zinn angibt, so wurden die

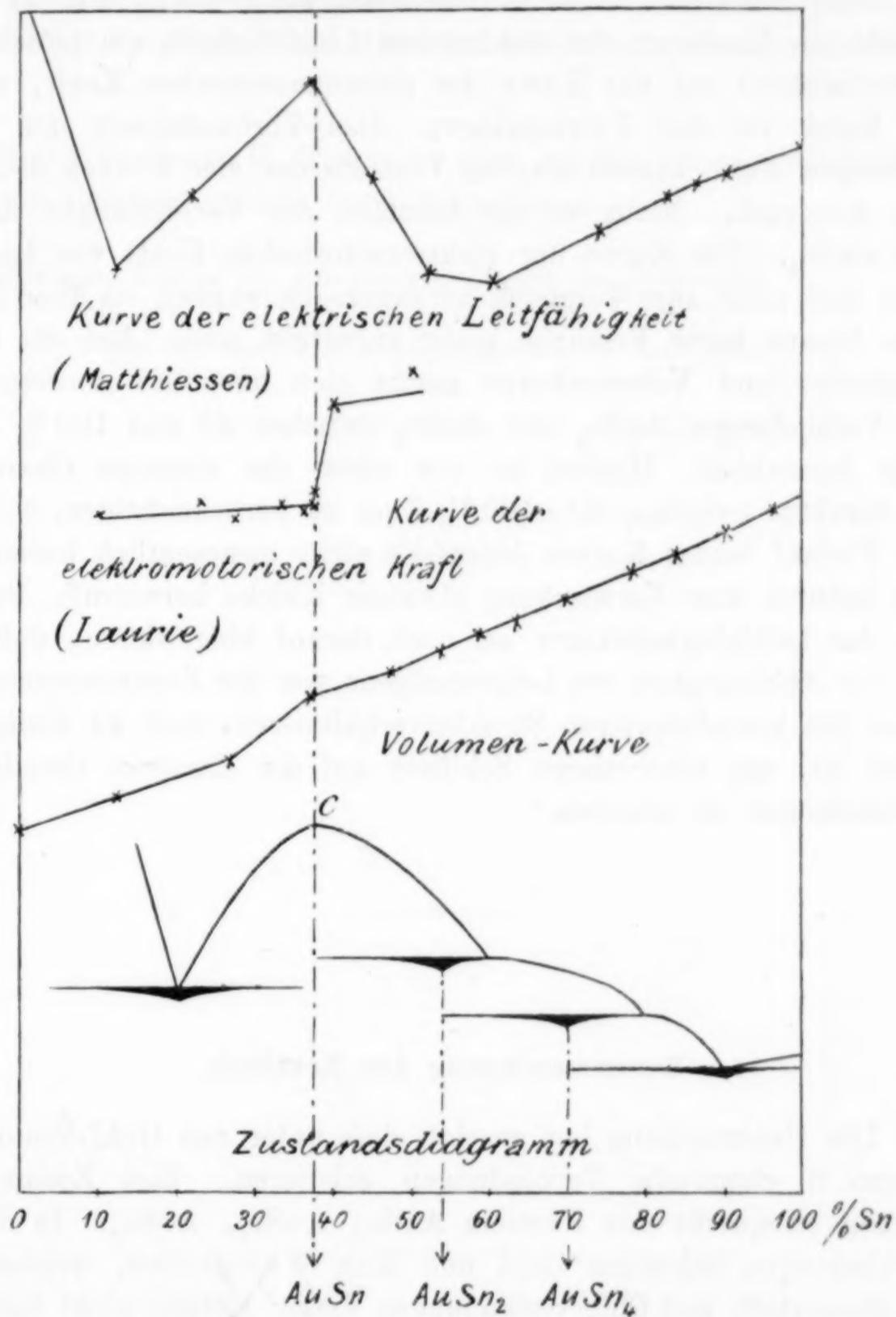


Fig. 2.

übrigen, zum Entwerfen der Volumenkurve nötigen Werte unter Benutzung der Zahlen, welche HOLZMANN² für die spezifischen Ge-

¹ l. c. S. 1.

² Entnommen aus den Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT u. BÖRNSTEIN.

wichte von Gold-Zinnlegierungen erhalten hat, berechnet; die Resultate findet man in Tabelle 3.

Dem Maximum C im Zustandsdiagramm (vergl. Fig. 2) entspricht ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit, ein plötzlicher Potentialabfall auf der Kurve der elektromotorischen Kraft, sowie ein Knick auf der Volumenkurve. Das Vorhandensein der Verbindungen AuSn kommt also im Verlaufe der vier Kurven deutlich zum Ausdruck. Nicht so die Existenz der Verbindungen AuSn_2 und AuSn_4 . Die Kurve der elektromotorischen Kraft von LAURIE kann hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, da über 50 % Zinn hinaus keine Versuche mehr angestellt sind. Auf der Leitfähigkeits- und Volumenkurve macht sich aber die Anwesenheit der Verbindungen AuSn_2 und AuSn_4 zwischen 40 und 100 % Zinn nicht bemerkbar. Hierbei ist vor allem der abnorme Charakter der Struktur zwischen 50—100 % Zinn zu berücksichtigen, welcher den Verlauf beider Kurven jedenfalls nicht unwesentlich beeinflusst und dadurch eine Verwischung etwaiger Knicke hervorruft. Bezuglich der Leitfähigkeitskurve sei noch darauf hingewiesen, dass die Art der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung, zumal bei komplizierteren Strukturverhältnissen, noch zu wenig bekannt ist, um theoretische Schlüsse auf die Existenz chemischer Verbindungen zu erlauben.¹

Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass unter den Gold-Zinnlegierungen 3 chemische Verbindungen existieren. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln AuSn , AuSn_2 , AuSn_4 . In diesen Verbindungen bekunden Gold und Zinn Wertigkeiten, welche aus den Sauerstoff- und Chlorverbindungen dieser Metalle nicht bekannt sind. Die Bildung der Verbindung AuSn aus einem mechanischen Gemenge von Gold und Zinn erfolgt unter Dilatation, die der Verbindungen AuSn_2 und AuSn_4 ohne merkliche Volumenänderung.

¹ Vergl. BAKHUIS ROOZEBOOM, „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre“. Bd. 2, S. 186.

Mit steigendem Goldgehalt werden die Verbindungen hart, spröde und gegen Säuren sehr widerstandsfähig. Vor allem ist es die Verbindung AuSn, welche die in der Literatur hervorgehobene „glasartige“ Sprödigkeit und Härte der Gold-Zinnlegierungen bedingt.

Herrn Professor G. TAMMANN sage ich für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.

XIV.

Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Thallium.

Von

GEORG GRUBE.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

1. Magnesium-Zinnlegierungen.

In einer früheren Arbeit¹ habe ich nachgewiesen, dass Magnesium mit Blei nur eine chemische Verbindung eingeht, die der Formel $PbMg_2$ entspricht. Es schien mir deshalb interessant, zu untersuchen, ob auch das dem Blei im periodischen System nahestehende Metall Zinn mit Magnesium eine chemische Verbindung von der Formel $SnMg_2$ bildete. Ich suchte diese Frage mit Hilfe der bereits in der früheren Arbeit angewandten Methode der thermischen Analyse zu entscheiden. Die Untersuchung ergab, um dieses gleich vorauszuschicken, dass auch zwischen Magnesium und Zinn nur eine Verbindung von der Formel $SnMg_2$ vorhanden ist.

Eine Magnesium-Zinnlegierung wurde zuerst im Jahre 1864 von PHIPSON² dargestellt. Dieser erhielt sie durch Zusammenschmelzen von 85 Teilen Zinn mit 15 Teilen Magnesium. Einer Verbindung $MgSn$ würden 83.01 Gewichtsteile Zinn und 16.99 Gewichtsteile Magnesium entsprechen. Die Legierung ist nach seiner Beschreibung lavendelblau, hart und spröde und zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser. Einige Jahre später stellte PARKINSON³ Zinnlegierungen

¹ *Z. anorg. Chem.* **44**, 117.

² *Proc. Roy. Soc. London* **13** (1864), 217.

³ *Journ. Chem. Soc.* **1867**, 117.

dar, die 2—10% Magnesium enthielten. Diese Legierungen waren härter als Zinn, aber weicher als Magnesium, viel brüchiger als dieses und von kristallinischem Gefüge.

Infolge der auffallenden Eigenschaften der Legierungen (Wasserzersetzung, Brüchigkeit, lavendelblaue Farbe) liegt die Vermutung nahe, daß in den zinnreichen Legierungen, die untersucht sind, eine chemische Verbindung vorhanden ist. Jedoch ist diese Frage weder von PARKINSON noch von PHIPSON entschieden. Um nun die Anzahl der zwischen Magnesium und Zinn existierenden Verbindungen und deren Formeln festzustellen, arbeitete ich auf Grund von Abkühlungskurven ein vollständiges Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinnlegierungen aus.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei meiner Arbeit über Magnesium-Bleilegierungen. Die Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, die zum Darstellen der Legierungen dienten, wurden von den Zinnlegierungen nicht so stark angegriffen wie von den Bleilegierungen. Auch hier wirkten die magnesiumreichen Legierungen am stärksten auf das Glas, ohne jedoch dasselbe aufzulösen. Die Abkühlungskurven sämtlicher Legierungen wurden in einem Temperaturintervall von 700—150° aufgenommen. Der Abbrand war auch bei diesen Legierungen verschwindend klein. Das zum Messen der Temperaturen verwandte Thermoelement wurde wie früher geeicht und die Temperaturangaben auf die Skala des Luftthermometers umgerechnet.

Die den Abkühlungskurven entnommenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt. Diese enthält: erstens die Konzentrationen der Legierungen in Gewichts- und Atomprozenten, zweitens die Temperaturen der Knicke, bei denen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt und drittens die Temperaturen der eutektischen Haltepunkte und deren Zeitdauer in Sekunden.

(Siehe Tabelle I, S. 78.)

Da keine Unterkühlungen eintraten, konnten die Temperaturen der Knicke und eutektischen Haltepunkte bis auf einen Fehler von $\pm 1^\circ$ festgestellt werden. Fig. 1 zeigt uns das auf Grund der in Tabelle I zusammengestellten Temperaturen gezeichnete Schmelzdiagramm der Magnesium-Zinnlegierungen. Den Ordinaten entsprechen die Temperaturen, den Abszissen die Konzentrationen, die in Gewichtsprozenten eingetragen sind.

Tabelle I.

Gewichts- prozente Zinn	Gewichts- prozente Magnesi- um	Atom- prozente Zinn	Atom- prozente Magnesi- um	Tempe- raturen der Knicke	Temperatur. der eutektischen Haltepunkte	Zeitdauer der eutektischen Kristallisat. in Sekunden
—	100.00	—	100.00	Smp. 650.9°, Kristallisationszeit 125		
10.00	90.00	2.22	97.78	625.0°	565.0°	15
20.00	80.00	4.87	95.13	607.5	566.1	40
30.00	70.00	8.07	91.93	583.0	564.6	85
40.00	60.00	12.01	87.99	585.4	565.1	140
50.00	50.00	16.99	83.01	698.0	566.3	75
60.00	40.00	23.46	76.54	753.5	564.8	35
65.00	35.00	27.55	72.45	773.7	561.9	20
70.95	29.05	33.33	66.67	Ausscheidung der Verbindung SnMg_2 , bei 783.4°, Kristallisationszeit 110		
75.00	25.00	38.05	61.95	754.1	204.5	40
80.00	20.00	44.55	55.45	720.0	211.2	90
85.00	15.00	53.70	46.30	666.1	210.3	145
90.00	10.00	64.82	35.18	550.0	210.3	200
95.00	5.00	79.55	20.45	330.5	210.5	240
97.50	2.50	88.87	11.13	217.4	209.3	275
99.00	1.00	95.29	4.71	220.0	209.4	125
100.00	—	100.00	—	Smp. 231.5°, Kristallisationszeit 250		

Die Schmelzkurve, d. h. die Kurve der primären Ausscheidung einer Kristallart, besteht aus den Ästen AB , BCD und DE . Die Äste AB und DE verlaufen nahezu geradlinig, während der Ast BCD im Punkte C ein Maximum hat, das bei einer Temperatur von 783.4° liegt. AB und BCD schneiden sich im eutektischen Punkte B bei einer Konzentration von 39 Gewichtsprozenten Zinn. BCD und ED schneiden sich im eutektischen Punkt D bei einer Konzentration von 97.5 Gewichtsprozenten Zinn. Nimmt man aus den verschiedenen Werten der eutektischen Temperaturen die Mittel, so erhält man für den Punkt B 564.8° und für den Punkt D 209.4°.

Das Maximum der Schmelzkurve beim Punkte C weist auf die Existenz einer chemischen Verbindung zwischen Magnesium und Zinn hin. Um die Formel der Verbindung festzustellen, verfahren wir nach den bereits früher¹ angewandten Methoden, nämlich:

1. Ein wertvolles Hilfsmittel zur Ermittlung der Konzentration des Maximums bietet die Konstruktion der Kurven der eutektischen

¹ Z. anorg. Chem. 44, 123.

Zeiten in der von Herrn Professor TAMMANN angegebenen Weise.¹ In unserem Diagramm sind diese die Kurven *a b c* und *def*. Beide

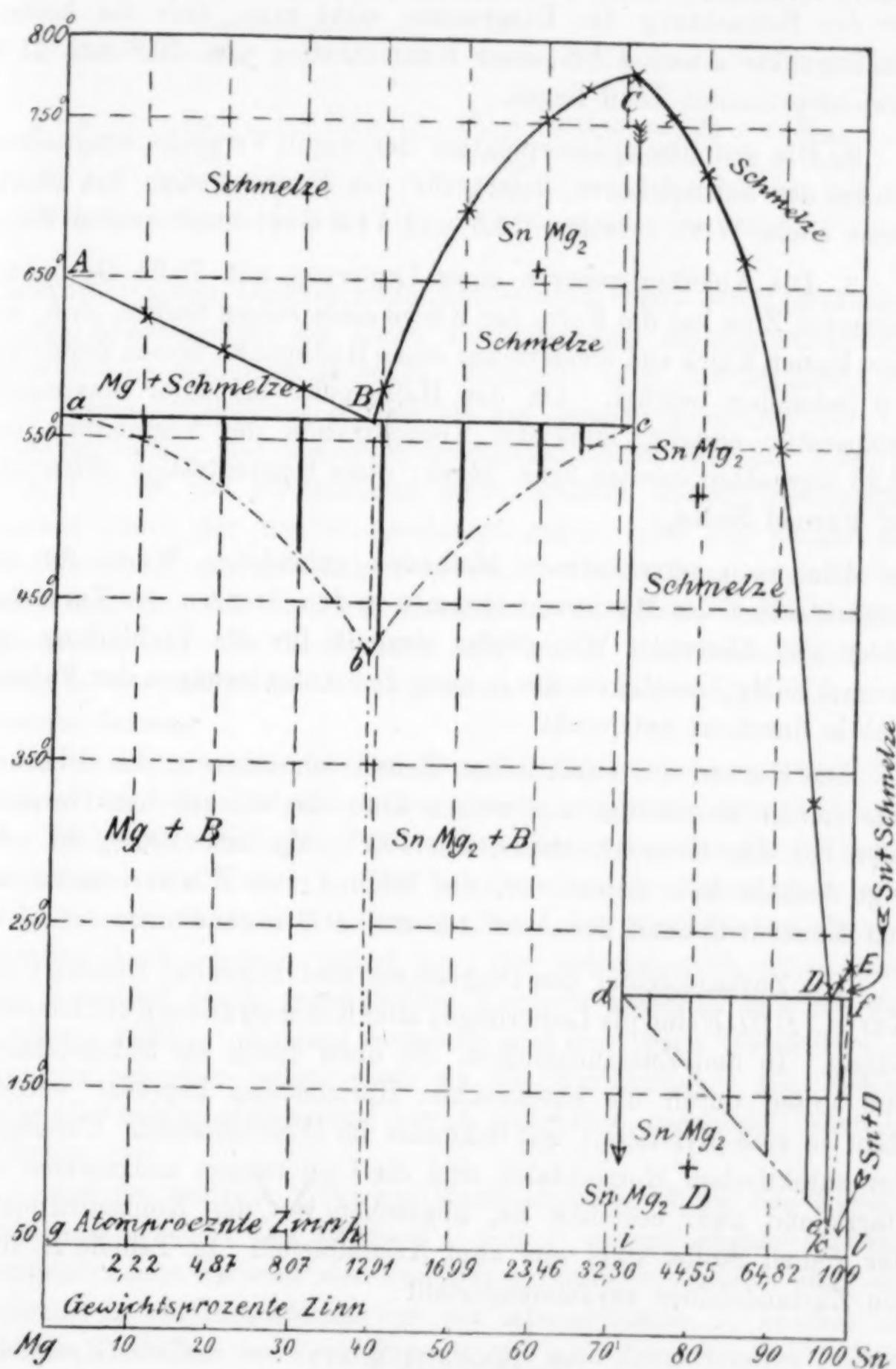


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinnlegierungen.

¹ Z. anorg. Chem. 37, 303.

Kurven müssen auf der einander zugewandten Seite die eutektischen Horizontalen bei der Konzentration der reinen Verbindung schneiden. Bei der Betrachtung des Diagramms sieht man, dass die beiden Schnittpunkte *c* und *d* bei einer Konzentration von 70.8 und 71.0 Gewichtsprozenten Zinn liegen.

2. Die graphische Interpolation der durch Versuche ermittelten Stücke der Schmelzkurve liefert für die Konzentration des Maximums einen Wert zwischen 70.5 und 71.5 Gewichtsprozenten Zinn.

3. Die Abkühlungskurve einer Legierung mit 70.95 Gewichtsprozenten Zinn hat die Form der Kurve eines reinen Stoffes, d. h. sie weist keinen Knick auf, sondern nur einen Haltepunkt, dessen Zeitdauer 110 Sekunden beträgt. Da der Haltepunkt bei einer maximalen Temperatur eintritt, muss die Konzentration der Verbindung bei 70.95 Gewichtsprozenten Zinn liegen; diese Konzentration entspricht der Formel SnMg_2 .

Die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte für die Konzentration des Maximums stimmen in den Grenzen der Versuchsfehler gut überein. Wir dürfen deshalb für die Verbindung die Formel SnMg_2 annehmen, die ja auch den Anforderungen der Valenztheorie durchaus entspricht.

Die Kurven der eutektischen Zeiten schneiden in der Richtung zum reinen Magnesium und reinen Zinn die eutektischen Horizontalen bei den Konzentrationen von 100% Mg und 100% Sn. Es liegt deshalb kein Grund vor, die Bildung von Mischkristallen bei den Konzentrationen der Äste *AB* und *DE* anzunehmen.

Die Zustandsfelder des Diagramms sind folgende: Oberhalb der Kurve *ABCDE* sind die Legierungen aller Konzentrationen vollkommen flüssig. In den Zustandsfeldern, die oben durch die Schmelzkurve und unten durch die eutektischen Horizontalen begrenzt werden, steht je eine Kristallart mit Schmelze im Gleichgewicht. Unterhalb der eutektischen Horizontalen sind die Legierungen vollkommen erstarrt und zwar bestehen sie, abgesehen von den Konzentrationen der reinen Stoffe, stets aus zwei Kristallarten. In Tabelle II sind die Zustandsfelder zusammengestellt:

(S. Tabelle II, S. 81.)

Um die aus dem Diagramm gezogenen Schlussfolgerungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde eine Reihe Legierungen einer

Tabelle II.

Zustandsfelder mit einer Kristallart		mit zwei Kristallarten	
<i>A Ba</i>	Mg	<i>a Bh g</i>	Mg + Eutektikum [Mg + SnMg ₂]
<i>C Be</i>	SnMg ₂	<i>B ei h</i>	SnMg ₂ + Eutektikum [Mg + SnMg ₂]
<i>D Cd</i>	SnMg ₂	<i>D ki d</i>	SnMg ₂ + Eutektikum [Sn + SnMg ₂]
<i>D Ef</i>	Sn	<i>D fl k</i>	Sn + Eutektikum [Sn + SnMg ₂]

mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Bei den Legierungen, deren Konzentration der Linie *AB* entspricht, müssen primär ausgeschiedene Magnesiumkristalle vorhanden sein, die umgeben sind von einem Eutektikum *B*, welches aus kleinen Kristallen der Verbindung SnMg₂ und kleinen Magnesiumkristallen besteht. Tafel IV, Fig. 1 zeigt das Photogramm eines Schliffes mit 20 Gewichtsprozenten Zinn, der mit Wasserdampf geätzt ist. Die primär ausgeschiedenen, unregelmässig begrenzten, weissen Magnesiumkristalle sind umgeben von dunklem Eutektikum *B*, dessen Bestandteile — graue Kristalle der Verbindung und weisse Magnesiumkristalle — sich in der Mitte des Photogramms mit einiger Deutlichkeit erkennen lassen.

Die Legierungen zwischen 39 und 70.95 Gewichtsprozenten Zinn sollen nach dem Diagramm aus primär ausgeschiedenen Kristallen der Verbindung SnMg₂ und sekundär ausgeschiedenem Eutektikum *B* bestehen. Auf Tafel IV, Fig. 2 sieht man das Photogramm eines Schliffes mit 60 Gewichtsprozenten Zinn, der durch Stehenlassen an feuchter Luft schwach geätzt ist. Die weissen, auch schon durch das Ätzmittel etwas geschwärzten Kristalle bestehen aus der Verbindung SnMg₂. Sie sind umgeben von dunklerem Eutektikum *B*, welches schneller geätzt wird als die Verbindung. Die SnMg₂-Kristalle zeigen stellenweise etwas undeutlich geradlinig begrenzte Flächen.

Auf der anderen Seite des Maximalpunktes *C* bei den Konzentrationen zwischen den Punkten *C* und *D* müssen ebenfalls primär ausgeschiedene Kristalle der Verbindung SnMg₂ vorhanden sein, eingebettet in ein Eutektikum von der Konzentration *D*, welches aus kleinen Kristallen der Verbindung SnMg₂ und Zinnkristallen besteht. Auf Tafel IV, Fig. 4 haben wir einen Schliff mit 90 Gewichtsprozenten Zinn, der mit 10 % iger Ammonchloridlösung geätzt ist. Man sieht die durch das Ätzmittel geschwärzten, nadelförmigen Kristalle

der Verbindung SnMg_2 . Sie sind umgeben von dem grauweissen Eutektikum *D*. Dieses besteht, wie auch aus dem Diagramm hervorgeht, überwiegend aus Zinn, das auf dem Photogramm weiss aussieht. In der grossen Masse des weissgefärbten Zinns sieht man wenige, kleine, schwarze Kristalle der Verbindung SnMg_2 .

Die Nadeln der Verbindung erreichen eine Länge bis zu 3 mm. Der Umstand, dass die Kristalle der Verbindung auf dieser Seite des Maximums ein anderes Aussehen haben, wie auf der magnesiumreichen Seite, ist darauf zurückzuführen, dass auf Tafel IV, Fig. 3 die Kristalle im Längsschnitt wiedergegeben sind, auf Tafel IV, Fig. 2 dagegen die horizontal durchschnittenen Kristalle abgebildet sind. Auch auf der magnesiumreichen Seite des Maximums waren auf den Schliffen teilweise nadelförmige Kristalle sichtbar, jedoch von geringerer Länge. Dieses hat wohl seinen Grund darin, dass bei den Legierungen, die das Eutektikum *D* enthalten, das Temperaturintervall, in dem sich die Verbindungskristalle ausscheiden, ein viel grösseres ist als bei den Legierungen mit dem Eutektikum *B*. Das grössere Temperaturintervall bedingt aber auch eine längere Zeit für die Kristallisation. Eine möglichst langsame Kristallisation ist jedoch bekanntlich zur Erzielung grosser Kristalle sehr günstig. Die verschiedene Farbe der Kristalle auf beiden Seiten des Maximums ist auf die verschiedenartige Ätzung zurückzuführen.

Ein Schliff aus dem Konzentrationsgebiet unter der Linie *D E* ist in Tafel IV, Fig. 4 wiedergegeben, der Schliff ist mit 10 % iger Salpetersäure geätzt. Man sieht primär ausgeschiedene, durch das Ätzmittel geschwärzte Zinnkristalle, umgeben von hellerem Eutektikum *D*, dessen kleine Kriställchen erkennbar sind. Das Ätzmittel wirkt hier in der Weise, dass sich der ganze Schliff zunächst mit einer dünnen Schicht weisser Zinnsäure überzieht. Beim Abreiben des Schliffes mit einem Poliertuch werden die primär ausgeschiedenen Zinnkristalle, da sie wenig angegriffen sind, von der Oxydschicht befreit und erscheinen dunkel, während die sekundär im Eutektikum ausgeschiedenen kleinen Zinnkristalle, die stärker angegriffen sind, weiss bleiben.

Wenden wir uns nun der Untersuchung der Verbindung SnMg_2 zu. Die Verbindung wird dargestellt, indem man 70.95 Teile Zinn und 29.05 Teile Magnesium im Wasserstoffstrom auf 700° erhitzt, die flüssigen Metalle gut umröhrt und dann die Temperatur noch bis auf etwa 800° steigert. Die Bildung der Verbindung geht unter einer beträchtlichen Wärmetönung vor sich. Beim Umrühren der

beiden geschmolzenen Metalle stieg die Temperatur um etwa 100°. Die Verbindung SnMg_2 bildet eine spröde Metallmasse von kristallinischem Bruch. Die Brüchigkeit des Regulus der Verbindung wird noch erhöht durch das Auftreten zahlreicher kleiner Bläschen bei der Bildung der Verbindung. Die Kristalle der Verbindung sind von stahlblauer Farbe. An der Luft überziehen sie sich nach einigen Stunden mit einer schwarzen Oxydschicht. Wasser wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von der Verbindung ziemlich lebhaft zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Legierung in ein schwarzes Oxydpulver. Es wurde nun die Oxydationsfähigkeit der Verbindung an feuchter Luft etwas näher untersucht. Bei der Bleiverbindung PbMg_2 war früher¹ festgestellt, dass diese sich bei längerem Stehen an feuchter Luft in ein Gemenge der Hydroxyde $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verwandelt. Die Verbindung SnMg_2 wurde ebenfalls im geschlossenen Gefäß über Wasser aufgestellt, durch dasselbe wurde von Zeit zu Zeit feuchte Luft gesogen. Nach $2\frac{1}{2}$ Monaten wurde das Gewicht des Oxydpulvers, das sich allmählich aus der Verbindung gebildet hatte, konstant. Die Gewichtszunahme während dieser Zeit betrug 28.09%. Hieraus ergibt sich, dass die Verbindung sich zu einem Gemenge von Magnesiumoxyd und Zinnoxydul oxydiert hatte, für welches eine theoretische Gewichtszunahme von 28.62% erforderlich ist. Eine Bildung von Hydroxyd fand nicht statt. Es ist überhaupt die Zinnverbindung an der Luft beständiger als die Bleiverbindung, was sich schon dadurch offenbart, dass eine Selbsterhitzung der Verbindung SnMg_2 bei der Oxydation nicht nachgewiesen werden konnte, während bei der Oxydation der Bleiverbindung eine beträchtliche Selbsterwärmung beobachtet wurde.

Nach dem Schmelzdiagramm haben wir drei Gruppen von Magnesium-Zinnlegierungen zu unterscheiden, nämlich erstens diejenigen, die primär ausgeschiedenes Magnesium enthalten, zweitens solche mit primär ausgeschiedener Verbindung SnMg_2 , und endlich drittens die sehr zinnreichen Legierungen, die primär kristallisiertes Zinn enthalten. Die Legierungen von den Konzentrationen des Astes *AB* (Fig. 1) sind spröder als reines Magnesium, ihre Sprödigkeit nimmt mit wachsendem Zinngehalt zu, an der Luft sind sie unbeständiger als reines Magnesium. Die Eigenschaften der Legierungen der Konzentrationen zwischen *B* und *D* werden durch die Eigen-

¹ Z. anorg. Chem. 44, 129.

schaften der Verbindung SnMg_2 bedingt. Die Legierungen sind daher brüchig, von Blasen durchsetzt und an der Luft wenig beständig. Je nach dem Gehalt an primär ausgeschiedener Verbindung zersetzen sie Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger lebhaft. Die Legierungen von den Konzentrationen zwischen *D* und *E* unterscheiden sich wenig vom reinen Zinn. Sie sind weich und an der Luft ziemlich beständig.

2. Magnesium-Thalliumlegierungen.

Eine genauere Untersuchung der Magnesium-Thalliumlegierungen liegt bis jetzt noch nicht vor. Von lediglich praktischen Gesichtspunkten aus stellte CARSTANJEN¹ eine Legierung mit 50% Thallium und 50% Magnesium dar, in der Hoffnung, damit ein intensiv grün brennendes Material zu erzielen, das vielleicht technisch benutzbar gewesen wäre. Es zeigte sich jedoch, dass diese Legierung mit der Farbe des gewöhnlichen Magnesiumdrahtes abbrannte. Was die Eigenschaften der Legierung mit 50% Thallium anbetrifft, so gibt er an, dass dieselbe an der Luft weit weniger haltbar sei als reines Magnesium, dass sie schnell mitsfarbig grau wird und sich mit feuchtem, ätzenden Thalliumoxydul bedeckt. MELLOR² hat Legierungen mit 5, 10, 15, 25 und 50% Thallium dargestellt, über deren Eigenschaften er folgendes sagt: „Eine Legierung mit 5% Thallium scheint das Magnesium weniger brüchig und dehnbarer zu machen, jedoch sind die thalliumreicheren Legierungen, z. B. solche mit 25 und 50% Thallium, viel leichter oxydabel als reines Magnesium.“

Über die Erstarrungspunkte der Magnesium-Thalliumlegierungen und über die Frage, ob in der Reihe der Legierungen chemische Verbindungen zwischen Magnesium und Thallium existieren, liegen somit keine Angaben vor. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, auf Grund der bereits im ersten Teil dieser Arbeit angewandten Methode der thermischen Analyse die Eigenschaften der Magnesium-Thalliumlegierungen zu erforschen.

Für die Aufnahme der Abkühlungskurven erwies sich die Versuchsanordnung der früheren Arbeiten als durchaus brauchbar. Die Knicke und Haltepunkte der Abkühlungskurven waren deutlich ausgeprägt. Die Oxydation der im Wasserstoffstrom hergestellten Legierungen war äußerst gering. Durch Ausführung einiger Analysen konnte

¹ *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 84.

² *Chem. News* **15** (1867), 245.

Tabelle III.

Thalliumgehalt der Legierungen		Temp. der Knicke	Eutektische Kristallisation					
Gew.-%	Atom-%		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	Smp. d. reinen Magnesiums 650.9°						Kristallisationszeit 125 Sk.
10.00	1.04	639.4°	—	—	—	—	—	—
20.00	2.90	632.1	—	—	—	—	—	—
30.00	4.87	623.7	—	—	—	—	—	—
40.00	7.38	600.2	—	—	—	—	—	—
50.00	10.66	577.6	402.4	23	—	—	—	—
60.00	15.18	519.3	401.0	37	—	—	—	—
70.00	21.78	477.1	404.2	85	—	—	—	—
72.50	23.94	417.1	405.9	120	—	—	—	—
73.64	25.00	408.8	405.7	55	—	—	—	—
75.00	26.37	411.3	403.2	15	—	—	—	—
76.06	27.50	Ausscheid. d. Verb. Tl, Mg ₈ bei 412.9°						Kristallisationszeit 145
77.50	29.13	412.3	—	—	393.2	25	—	—
78.78	30.70	411.2	—	—	393.0	60	—	—
80.73	33.33	405.0	—	—	392.9	100	—	—
82.50	36.00	399.5	—	—	392.4	30	355.2	35
83.70	38.00	395.9	—	—	392.9	20	355.6	60
84.82	40.00	389.8	—	—	—	—	355.5	85
86.10	42.50	386.9	—	—	—	—	355.4	60
87.50	45.52	377.8	—	—	—	—	355.4	40
90.00	51.79	353.7	—	—	—	—	—	205.2
92.63	60.00	325.3	—	—	—	—	—	204.6
95.00	69.40	278.4	—	—	—	—	—	105
97.11	80.00	—	—	—	—	—	—	205.2
98.70	90.00	251.3	—	—	—	—	—	155
100.00	100.00	Smp. d. reinen Thalliums 301.6°						Kristallisationszeit 160 Sek.

nachgewiesen werden, dass die Konzentration der Legierungen sich durch Abbrand nicht merkbar verschoben hatte. Das zum Messen der Temperatur benutzte Thermoelement und Galvanometer wurde zu Beginn und Schluss der Untersuchung durch Feststellung der Schmelzpunkte von Antimon, Zink und Blei auf Konstanz geprüft. Die auf die Skala des Luftthermometers umgerechneten Temperaturergebnisse der Abkühlungskurven, sowie die aus denselben ermittelten Kristallisationszeiten sind in Tabelle III zusammengestellt. Die Tabelle enthält in der ersten Kolumne den Thalliumgehalt der Legierungen in Atom- und Gewichtsprozenten. Die zweite Spalte gibt die Temperaturen der Knicke an; dieses sind die Temperaturen, bei denen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt. In der dritten

Spalte findet man die Temperaturen der Eutektika und deren Kristallisationszeiten in Sekunden. Die Temperaturen ließen sich in allen Fällen mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$, die Kristallisationszeiten mit einer Genauigkeit von ± 5 Sekunden ermitteln. Die Konzentrationen der Legierungen wurden auf 0.01 g genau abgewogen.

Auf Grund der in Tabelle III zusammengestellten Temperaturen und Kristallisationszeiten wurde das in Figur 2 wiedergegebene Zustandsdiagramm der Magnesium-Thalliumlegierungen entworfen. Die Konzentrationen, die den Abszissen entsprechen, sind in Atomprozenten aufgetragen, weil hierdurch das Diagramm übersichtlicher wird. Den Ordinaten entsprechen die Temperaturen.

Die Kurve *ABCDEFG* stellt die Schmelzkurve der Magnesium-Thalliumlegierungen dar, d. h. sie verbindet alle die Punkte miteinander, bei denen die Kristallisation der primär sich ausscheidenden Kristallart beginnt. Durch die Punkte *B*, *D*, *E* und *F* sind die eutektischen Horizontalen gezogen und zu diesen in gewöhnlicher Weise durch Auftragen von Senkrechten, die den Zeiten proportional sind, die eutektischen Kurven konstruiert.

Die Schmelzkurve sinkt vom Schmelzpunkt des reinen Magnesiums *A* in einer krummen Linie bis zum eutektischen Punkt *B*. Der Punkt *B* liegt bei einer Konzentration von 24 Atomprozenten Thallium und bei einer Temperatur von 403.7° .¹ Vom Punkt *B* steigt die Schmelzkurve bis zum Punkte *C*, von hier fällt sie bis zum Punkte *D*, dessen Konzentration 40 Atomprozente Thallium beträgt. Bei *C* hat die Schmelzkurve ein wahres Maximum. Durch den Punkt *D* geht ebenfalls eine eutektische Horizontale, deren Temperatur 392.9° beträgt. Von *D* aus sinkt die Schmelzkurve weiter bis zum Punkte *E*, durch den die eutektische Horizontale *dE* geht, die bei einer Temperatur von 355.4° liegt. Der Punkt *E* liegt bei einer Konzentration von 50 Atomprozenten Thallium. Bei *E* ist wiederum ein Knick in der Kurve. Dieselbe fällt dann von *E* bis zu ihrem tiefsten Punkt *F*. Vom Punkt *F* steigt die Kurve geradlinig bis zum Schmelzpunkt des Thalliums *G*. Der Punkt *F* liegt bei einer Konzentration von 80 Atomprozenten Thallium bei einer Temperatur von 205.2° .

¹ Für die eutektischen Temperaturen sind im Diagramme die Mittelwerte aus den zusammengehörigen, in Tabelle III aufgeführten eutektischen Temperaturen angenommen.

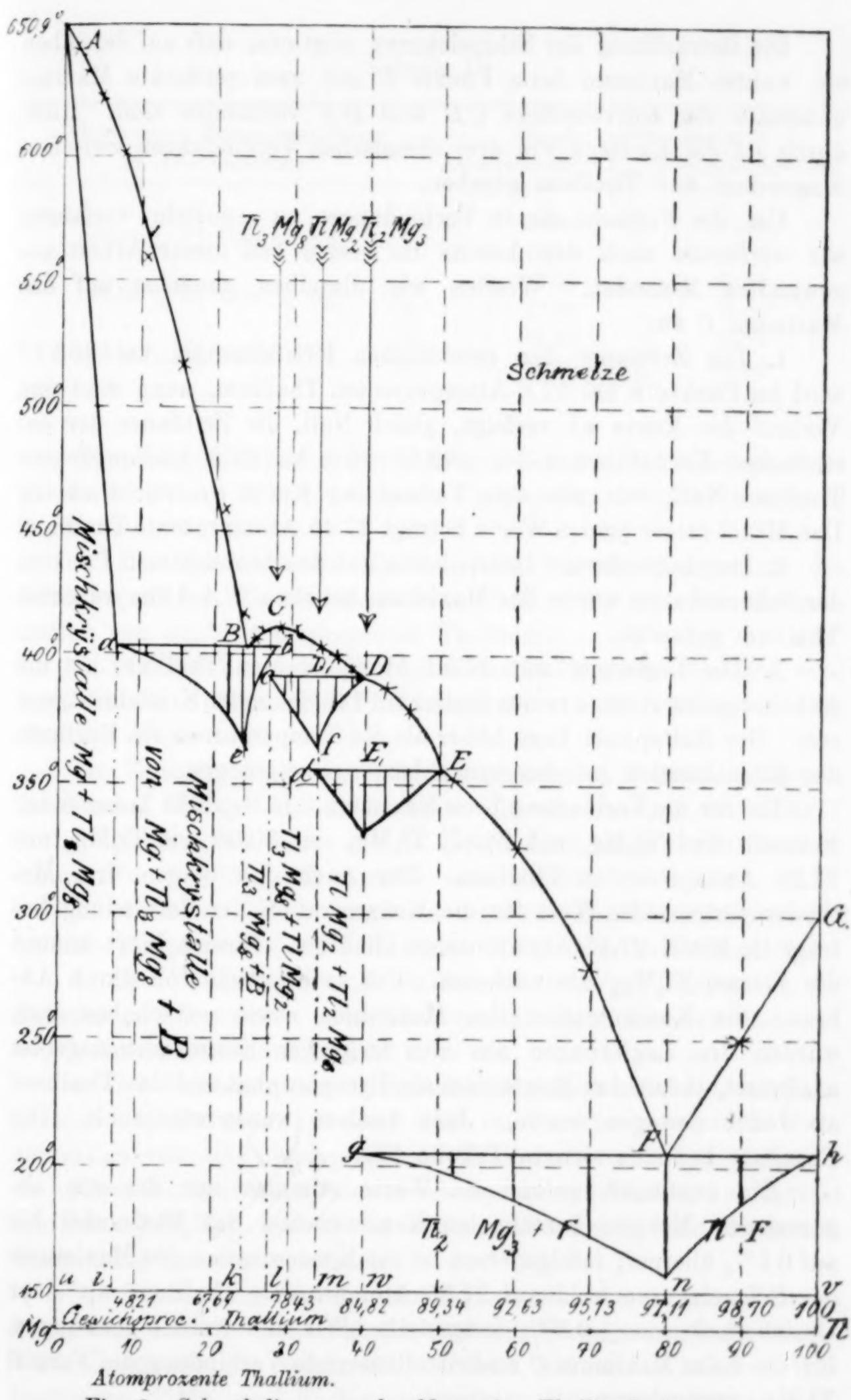


Fig. 2. Schmelzdiagramm der Magnesium-Thalliumlegierungen.

Die Betrachtung der Schmelzkurve zeigt uns, dass auf derselben ein wahres Maximum beim Punkte *C* und zwei verdeckte Maxima unterhalb der Kurvenstücke *CD* und *DE* vorhanden sind. Hierdurch ist die Existenz von drei chemischen Verbindungen zwischen Magnesium und Thallium gegeben.

Um die Formeln dieser Verbindungen zu ermitteln, verfahren wir wiederum nach den bereits im ersten Teil dieser Arbeit angewandten Methoden. Wenden wir dieselben zunächst auf das Maximum *C* an:

1. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 403.7° wird im Punkte *b* bei 27.6 Atomprozenten Thallium, wenn man den Verlauf der Kurve *eb* verfolgt, gleich Null, die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 392.9° wird bei 27.3 Atomprozenten Thallium Null, wie aus dem Verlauf der Kurve *cf* ersichtlich ist. Das Mittel dieser beiden Werte beträgt 27.45 Atomprozente Thallium.

2. Durch graphische Interpolation aus den beobachteten Punkten der Schmelzkurve wurde das Maximum bei etwa 27.4 Atomprozenten Thallium gefunden.

3. Die Legierung mit 27.50 Atomprozenten Thallium hat die Abkühlungskurve eines reinen Stoffes mit 145 Sekunden Kristallisationszeit. Der Haltepunkt liegt höher als die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation bei den benachbarten Legierungen.

Die für die Verbindung beim Maximum *C* in Betracht kommenden Formeln sind Tl_2Mg_5 mit 26.37, Tl_3Mg_7 mit 30.00 und Tl_3Mg_8 mit 27.26 Atomprozenten Thallium. Der nach den obigen drei Methoden festgestellte Wert für die Konzentration der Verbindung beträgt im Mittel 27.45 Atomprozente Thallium. Diesem Wert kommt die Formel Tl_3Mg_8 am nächsten. Um zu ermitteln, ob durch Abbrand die Konzentration des Maximums etwas verschoben war, wurden drei Legierungen aus dem fraglichen Konzentrationsgebiet analysiert, indem das Magnesium als Pyrophosphat und das Thallium als Jodür gewogen wurde. Jede Analyse wurde wiederholt. Die Resultate befinden sich in Tabelle IV.

Die analytisch gefundenen Werte stimmen mit der aus abgewogenen Mengen berechneten Konzentration des Maximums bis auf 0.1 % überein; infolgedessen ist die Konzentration des Maximums der Schmelzkurve wohl auf 27.35 Atomprozente Thallium mit einer Unsicherheit von $\pm 0.1\%$ festgestellt. Wir sind deshalb gezwungen, für die beim Maximum *C* auskristallisierende Verbindung die Formel Tl_3Mg_8 anzunehmen.

Tabelle IV.

Abgewogene Zusammensetzung in Atomprozenten	Durch Analyse ermittelt Atomprozente Tl	Atomprozente Mg
26.37 % Tl 73.63 % Mg	1. 26.46	73.49
	2. 26.55	73.65
27.50 % Tl 72.50 % Mg	1. 27.56	72.39
	2. 27.59	72.46
29.13 % Tl 70.87 % Mg	1. 29.20	70.74
	2. 29.11	70.90

Zur Ermittelung der Formeln der bei den eutektischen Temperaturen *D* und *E* sich bildenden Verbindungen verfahren wir wie folgt:

1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur der Geraden *cD* hat ein Maximum beim Punkte *D*₁ bei einer Konzentration von 33.33 Atomprozenten Thallium.

2. Die Zeitdauer der Kristallisation auf der Geraden *Ed* wird beim Punkte *d* bei einem Thalliumgehalt von 33.4 Atomprozenten Thallium Null.

Der Konzentration von 33.33 Atomprozenten Tallium entspricht die Formel TlMg_2 . Durch die gute Übereinstimmung der unter 1 und 2 festgestellten Werte für die Zusammensetzung der Verbindung ist die Formel TlMg_2 für dieselbe sichergestellt.

In derselben Weise ermitteln wir die Zusammensetzung der bei der Temperatur der Horizontalen *dE* gebildeten Verbindung:

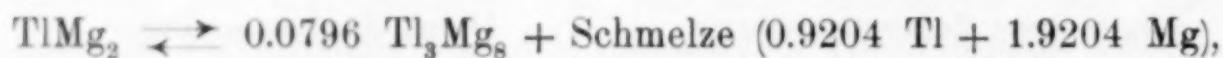
1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur der Geraden *dE* hat ihren größten Wert bei einer Konzentration von 40.00 Atomprozenten Thallium.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei der Temperatur der Geraden *gh* wird Null im Punkte *g* bei einer Konzentration von 40.2 Atomprozenten Thallium.

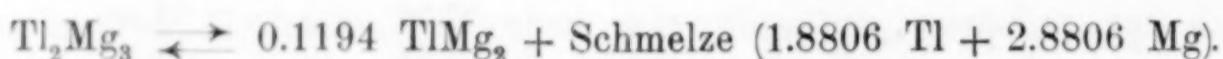
Einer Konzentration von 40 Atomprozenten Thallium entspricht die Formel Tl_2Mg_3 , die wir für die beim Punkte *E*, kristallisierende Verbindung annehmen müssen.

Die Verbindung Tl_3Mg_8 schmilzt zu einer homogenen Flüssigkeit, weil auf der Schmelzkurve bei der Zusammensetzung dieser Verbindung sich ein Maximum befindet. Die beiden anderen Verbindungen TlMg_2 und Tl_2Mg_3 schmelzen dagegen, indem sie sich

in Kristalle anderer Zusammensetzung und Schmelze spalten, und zwar zerfällt die Verbindung $TlMg_2$ bei 392.9° nach der Gleichung:



während die Verbindung Tl_2Mg_3 bei 355.4° sich nach folgender Gleichung umsetzt:



Es erübrigt nun noch, die Frage zu entscheiden, ob aus den thalliumarmen Schmelzen reines Magnesium, und aus den thalliumreichen Schmelzen reines Thallium kristallisiert. Die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen hg wird erst bei der Konzentration des reinen Thalliums gleich Null. Es liegt deshalb kein Grund vor, in dem Konzentrationsgebiet unter der Linie FG die Existenz von Mischkristallen anzunehmen. An Hand mikroskopischer Beobachtungen wurde diese Frage nicht weiter verfolgt, weil die grosse Veränderlichkeit und die Schwierigkeit des Schleifens der weichen Konglomerate einer solchen Untersuchung grosse Schwierigkeiten bereitet hätten. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei der Temperatur 403.7° wird, wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, schon bei 7 Atomprozenten Thallium gleich Null. Wir sind deshalb gezwungen, anzunehmen, dass aus den magnesiumreichen Schmelzen nicht reines Magnesium, sondern eine Reihe von Mischkristallen, deren Endglied der Mischkristall mit 7 % Thallium ist, kristallisiert. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalls dieser Reihe lässt sich durch Extrapolation der eutektischen Zeiten auf der Geraden ab ermitteln.

Die mikroskopische Untersuchung der Schritte von Legierungen zwischen 0 und 7 Atomprozenten Thallium muss also eine vollkommen homogene Struktur ergeben; vorausgesetzt ist hierbei, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit der Legierungen so klein ist, dass der Umsatz zwischen Schmelze und primär ausgeschiedenen Kristallen vollkommen stattfinden kann. Die Betrachtung der Schritte ergab nun folgendes: Die Schritte von Legierungen mit 1.04 und 2.90 Atomprozenten Thallium hatten eine vollkommen homogene Struktur. Ein Schritt mit 4.87 Atomprozenten Thallium dagegen enthielt noch etwas Eutektikum B . Es gelang jedoch, durch etwa halbstündiges Halten der Temperatur dieser Legierung zwischen 440 und 405° das Eutektikum fast vollständig zum Verschwinden zu bringen.

Über die Zustandsfelder des Diagramms ist folgendes zu bemerken: Oberhalb der Kurve $ABCDEF$ sind alle Legierungen flüssig. In den durch die Schmelzkurve und durch eutektische Horizontalen begrenzten Zustandsfeldern ist immer eine Kristallart im Gleichgewicht mit Schmelze. Unterhalb der eutektischen Horizontalen, sowie unterhalb der Linie Aa sind die Legierungen vollkommen erstarrt. In Tabelle V sind die Zustandsfelder zusammengestellt:

Tabelle V.
Zustandsfelder.

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve $ABCDEF$.

II. Gebiete mit einer Kristallart:

$A u i a$	Mischkristalle von Mg + Tl_3Mg_8
$A B a$	Mg
$C B b$	Tl_3Mg_8
$C D e$	Tl_3Mg_8
$D_1 D E d$	$TlMg_2$
$E_1 E F g$	Tl_2Mg_8
$F G h$	Tl

+ Schmelze

III. Gebiete mit zwei Kristallarten:

$a B k i$	Mischkristalle von Mg + Tl_3Mg_8 + Eutekt. [Mg + Tl_3Mg_8]
$B b l k$	Tl_3Mg_8 + Eutektikum [Mg + Tl_3Mg_8]
$c D_1 m l$	Tl_3Mg_8 + $TlMg_2$
$d E_1 w m$	$TlMg_2$ + Tl_2Mg_8
$g F n w$	Tl_2Mg_8 + Eutektikum [Tl + Tl_2Mg_8]
$F h v n$	Tl + Eutektikum [Tl + Tl_2Mg_8]

Es wurde sodann eine mikroskopische Untersuchung der Legierungen ausgeführt, um die aus dem Schmelzdiagramm gewonnenen Resultate nachzuprüfen. Über die Schliffe mit 0—7 Atomprozenten Thallium wurde schon oben berichtet. Die Legierungen zwischen 7 und 24 Atomprozenten Thallium müssen aus gesättigten Mischkristallen mit 7 Atomprozenten Thallium, umgeben von Eutektikum B , bestehen. Das Eutektikum B setzt sich zusammen aus kleinen gesättigten Mischkristallen und kleinen Kristallen der Verbindung Tl_3Mg_8 . Tafel IV, Figur 5 zeigt das Photogramm eines Schliffes mit 15.18 Atomprozenten Thallium in 60 facher Vergrößerung, der durch Stehenlassen an der Luft geätzt ist. Das Photogramm enthält primär gebildete, verästelte, weisse Mischkristalle, umgeben von tief-

geschwärztem Eutektikum *B*, dessen Bestandteile deshalb nicht zu erkennen sind, weil sie sich momentan an der Luft schwärzen. Zwischen 24.00 und 27.26 Atomprozenten Thallium müssen primär ausgeschiedene Kristalle der Verbindung Tl_3Mg_8 , umgeben von Eutektikum *B*, vorhanden sein. Auf Tafel IV, Figur 6 sieht man das Photogramm eines Schliffes mit 26.37 Atomprozenten Thallium in 50 facher Vergrößerung. Der Schliff ist ebenfalls durch kurzes Stehenlassen an der Luft geätzt. Man erkennt deutlich die tiefgeschwärzten, primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung Tl_3Mg_8 , umgeben von Eutektikum *B*. Die Bestandteile des Eutektikums sind, da der Schliff nur sehr kurze Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, noch zu erkennen.

Die Legierungen zwischen 27.26 und 33.33 Atomprozenten Thallium sollen nach dem Diagramm die Verbindungen Tl_3Mg_8 und $TlMg_2$ nebeneinander enthalten. Das Photogramm eines Schliffes mit 29.13 Atomprozenten Thallium stellt Tafel IV, Figur 7 dar. Die weißen Kristalle bestehen aus der Verbindung $TlMg_2$. Diese sind umgeben von der Verbindung Tl_3Mg_8 . Da wir uns in unmittelbarer Nähe des Maximums *C* befinden, so ist die Menge der Verbindung Tl_3Mg_8 sehr groß, die sekundär gebildeten Kristalle der Verbindung $TlMg_2$ sind deshalb in der Verbindung Tl_3Mg_8 eingebettet. Die Verbindung Tl_3Mg_8 erscheint auf Figur 7 deshalb heller als auf Figur 6, weil hier nicht so stark geätzt werden konnte, da auch die Verbindung $TlMg_2$ sich durch Oxydation an der Luft schnell schwärzt.

Die Legierungen zwischen 33.33 und 40.00 Atomprozenten Thallium bestehen aus primär gebildeter Verbindung $TlMg_2$ und sekundär ausgeschiedener Verbindung Tl_2Mg_3 . Tafel IV, Figur 8 zeigt einen Schliff mit 36.00 Atomprozenten Thallium, der durch längeres Stehenlassen an der Luft geätzt ist. Die primär ausgeschiedenen hellen Kristalle der Verbindung $TlMg_2$ sind reihenförmig angeordnet. Sie sind umgeben von der Verbindung Tl_2Mg_3 , die sich an der Luft sehr schnell durch Oxydation schwärzt.

Die photographische Aufnahme der Schliffe von Legierungen, welche primär gebildete Verbindung Tl_2Mg_3 enthalten, ist sehr erschwert durch die außerordentlich schnelle Oxydation der Verbindung an der Luft. Die Verbindung besteht frisch dargestellt aus ziemlich langen silberweissen Kristallnadeln, die aber an der Luft außerordentlich unbeständig sind. Die Photogramme Figur 9 und 10 beziehen sich auf einen Schliff mit 45.52 Atomprozenten Thallium. Sie zeigen die durch Oxydation schon sehr stark angegriffenen

weissen Nadeln der Verbindung Tl_2Mg_3 im Längs- (Fig. 9) und Querschnitt (Fig. 10). Diese Kristalle sind umgeben von einer tief-schwarzen Masse, die teilweise aus oxydierter Verbindung, teilweise aus dem Eutektikum F bestehen.

Wie schon mehrfach erwähnt, schwärzen sich die Thallium-Magnesiumlegierungen durch Oxydation an der Luft. An feuchter Luft werden die Legierungen schneller angegriffen als von trockener Luft. Von den drei Thallium-Magnesiumverbindungen oxydiert sich am schnellsten Tl_2Mg_3 , etwas langsamer Tl_3Mg_8 , die Verbindung $TlMg_2$ ist am beständigsten. Doch ist der Unterschied in der Oxydationsfähigkeit der drei Verbindungen nicht erheblich.

Zum Schluss möchte ich mir erlauben, Herrn Professor TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit und seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XV.

Über die Verbindungen von Natrium mit Zinn.

Von

C. H. MATHEWSON.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Metalle Natrium und Zinn sind als Lösungsmittel für zahlreiche Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung von HEYCOCK und NEVILLE¹ benutzt worden; dieselben haben Natrium in Zinn bis zu 4.57 Atomprozenten gelöst und die dieser Konzentration entsprechende Erniedrigung zu 11.61 ° gefunden. Die Erniedrigung für 1 Grammatom Natrium in 100 g Zinn stimmt mit der berechneten molekularen Erniedrigung überein, wenn man annimmt, dass das Natrium im Zinn als Atom gelöst ist. Das gelöste Molekül ist also einatomig.

Dieselben Verfasser² glauben, dass Zinn in Natrium bei seinem Schmelzpunkt sich nicht löst.

G. TAMMANN³ hat aber eine geringe Gefrierpunktserniedrigung von Natrium nach Zusatz von Zinn gefunden; 0.62 g Zinn in 100 g (3.00 Atomprozente) gaben eine Erniedrigung 0.07 °.

BAILEY⁴ stellte eine Na—Sn-Verbindung her durch Zusammenschmelzen von Zinn mit einem Überschuss von Natrium und

¹ The molecular weights of metals when in solution. *Journ. Chem. Soc.* **57** (1890), 380.

² Lowering of the freezing point of sodium by the addition of other metals. *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 668.

³ Zur Konstitution der Legierungen. *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 445.

⁴ An alloy of tin and sodium with a definite composition. *Chem. News* **65** (1892), 18.

Erhitzen des Gemenges in einer indifferenten Atmosphäre, bis kein Natrium in Dampfform mehr entwich. Die Zusammensetzung des Rückstandes entsprach der Formel Na_2Sn und bestand aus Kristallen von schöner Bronzefarbe, die sich schnell auf dem Bruch grau färbten.

Es ist natürlich ohne eingehende Untersuchung nicht möglich zu entscheiden, ob BAILEYS Rückstand eine zufällige Zusammensetzung hat, oder ob diese von der Zeitdauer des Versuches unabhängig ist.

LEBRAU¹ hat eine allgemeine Methode zur Darstellung von Natriumverbindungen mit verschiedenen anderen Metallen ausgearbeitet, indem er das überschüssige Natrium mittels wasserfreien flüssigen Ammoniaks den Kristallkonglomeraten entzog. Doch konnte es ihm nach diesem Verfahren nur gelingen, die Verbindung Na_4Sn zu isolieren, da sich in seinen Kristallkonglomeraten nur die natriumreichste Verbindung finden konnte.

KURNAKOW² hat mitgeteilt, dass Natrium mit Zinn, ebenso wie mit anderen Metallen, verhältnismäsig schwer schmelzbare Verbindungen gibt.

Um alle Verbindungen, die Natrium und Zinn miteinander bilden, aufzufinden, habe ich ein vollständiges Schmelzdiagramm, unter Berücksichtigung der von G. TAMMANN³ angegebenen Regeln, ausgearbeitet.

Das Versuchsverfahren.

Zur Herstellung der Schmelzen wurden Zinn und Natrium, in denen ich keine Beimengungen nachweisen konnte, benutzt.

Beim Abwiegen konnte ein Fehler von etwa 0.01 g vorkommen, woraus sich bei 25 g Einwage (es wurde stets diese Menge abgewogen) ein Fehler von höchstens 0.04 % ergibt.

Zur Vorbereitung wurde das Natrium in einem Reagenzglas unter Vaselinöl geschmolzen, vom Hydroxyd getrennt und nach der Abkühlung nach Bedarf zerschnitten. Vor der Wägung wurde das Öl durch Behandlung mit Benzin abgewaschen, das Metallstück in

¹ Sur un procédé de préparation des arseniures, des antimoniuress alcalins et de quelques alliages des métaux alcalins. *Compt. rend.* 130 (1900), 502.

² Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle. *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 455.

³ Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 303.

wasserfreien Äther gelegt und in ein tariertes Gefäß mit Vaselinöl nach Verdampfung des Äthers gebracht.

Die beiden Metalle wurden in Glasröhren aus Jenenser schwer schmelzbarem Glase zusammengeschmolzen. Die Länge der Röhren betrug je nach der Menge des Natriums: 15—25 cm; der innere Durchmesser etwa 15 mm. Ein solches Rohr wird von den geschmolzenen Na—Sn-Legierungen nur wenig geschwärzt. Während der Abkühlung zersprangen regelmäßig die Röhren mit den Legierungen von 18—25 Gewichtsprozenten Na, bei den Legierungen von 8 bis 18 Gewichtsproz. Na zersprangen die Röhren nicht so regelmäßig.

Beim Zusammenschmelzen der Metalle wurde keine plötzliche Temperaturerhöhung, welche auf Entwicklung von Verbindungs-wärme zurückzuführen wäre, bemerkt.

Zur Verlangsamung der Abkühlung wurde das Glasrohr in ein unten geschlossenes Eisenrohr gestellt und der schmale Zwischenraum zwischen beiden mit Sand gefüllt.

Die Schmelzen wurden auch während der Abkühlung mit einem eisernen unten korkzieherförmig gewundenen Eisendraht, welcher von den Schmelzen nicht angegriffen wurde, gerührt.

Man hat darauf zu achten, dass keine ausgeschiedenen Kristalle durch das Röhren aus der flüssigen Schmelze hinaufgezogen werden, weil in den Fällen, wo die primär ausgeschiedenen Kristalle bei weiterer Abkühlung mit der Schmelze unter Bildung einer neuen Kristallart reagieren, durch Entfernung der Kristalle aus dem Reaktionsgemisch erhebliche Störungen bewirkt werden können.

Um die Kristallisierungszeiten bei derselben eutektischen Temperatur untereinander vergleichen zu können, hatte das Thermoelement bei allen Versuchen dieselbe Lage in den Schmelzen.

Die Schmelztemperaturen waren im allgemeinen zu hoch, um den Gebrauch von Paraffin als Schutzmittel gegen die Wirkung der Luft zu gestatten; infolgedessen wurde durch das Schmelzrohr trockener Wasserstoff, welcher nicht merklich absorbiert wurde, hindurchgeleitet. TROOST und HAUTEFEUILLE¹ fanden, dass beim Sättigen von geschmolzenem Natrium mit Wasserstoff eine Schmelzpunktserhöhung von nur 0.03° eintrat.

Zahlreiche Analysen zeigten, dass bei diesem Versuchsverfahren nicht mehr als 0.5 Gewichtsprozente Natrium oxydiert wurden.

Bis zu 80 Atomprozenten Natrium wurde die Temperatur

¹ Ann. chim. phys. [5] 2 (1874), 273.

mit einem Thermoelement aus Platin und Platinrhodium, gemessen; von 80 Atomprozenten Na an wurde ein Kupfer-Nickelelement benutzt, weil dieses beim Schmelzpunkt des Natriums, wo die Schmelze sehr langsam abkühlt, eine Spannung hat, die etwa dreimal so gross pro Grad ist, als die des Platin-Platinrhodiumelementes.

Die Temperaturen der Knicke und Haltepunkte, die sich auf den etwa 50 aufgenommenen Abkühlungskurven fanden, wurden an die Skala des Luftthermometers angeschlossen.

Das Kupfer-Nickelelement wurde mit dem Platin-Platinrhodium-element verglichen und mit diesem wurden die untenstehenden Schmelzpunkte, deren Lage auf der Skala des Luftthermometers bekannt ist, bestimmt. Stellt man die Differenzen der Temperaturablesungen auf der Skala des Galvanometers und die wahren Luftthermometer-temperaturen graphisch in Abhängigkeit von diesen dar, so sind dieser Kurve die betreffenden Korrektionen leicht zu entnehmen.

Na 97.5 Grad ¹	Sn 232 Grad ²
Pb 326.9 Grad ³	Zn 419 Grad ³
Sb 630.6 Grad ³ .	

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. I (S. 98 u. 99) zusammengestellt.⁴

Die Zusammensetzung derjenigen Legierungen, welche, wie aus dem Zustandsdiagramm zu folgern ist, aus einer einzigen Kristallart bestehen, wurde durch eine direkte Analyse kontrolliert. Zur Analyse wurde das Natrium in den Legierungen in Hydroxyd übergeführt und die entstandene Natronlauge titriert. Auf die natriumarmen Legierungen, mit weniger als 25 Gewichtsprozenten Na, lässt man direkt Wasser wirken, auf die natriumreicheren zuerst Alkohol, der allmählich verdünnt wurde. Nachdem die Zersetzung fast beendigt war, wurden die Lösungen mit den Rückständen der Legierungen noch 1 Stunde gekocht. Die Resultate dieser Analysen findet man für die Natrium-Zinnverbindungen in Tabelle II und für die eutektischen Konglomerate in Tabelle III.

¹ Mit einem am Luftthermometer angeschlossenen Quecksilberthermometer bestimmt.

² HEYCOCK und NEVILLE, I. c., S. 1.

³ HOLBORN und DAY, *Ann. Phys.* **2** (1900), 545.

⁴ Zur Berechnung der atomprozentischen Zusammensetzung wurden die Atomgewichte, Na 23.05, Sn 119.0, zugrunde gelegt.

Tabelle I.
Die Angaben von den Abkühlungskurven.

478 | 150 | 348—346 | 70
20.8 | 57.3 | 21.2 | 22

23	20.9	20.3	56.9
24	20.7	20.2	56.6
25	20.1	19.6	55.7
26	19.7	19.2	55.0
27	18.9	18.4	53.7
28	17.2	16.8	51.2
29	17.1	16.7	51.0
30	16.3	16.1	49.8

Ausscheidung von Na_4Sn_3 bei 478° , Kristallisationszeit 170 (in Sek.)
Umwandlung bei 348° , Zeit 80 (in Sek.)

24	478	160	350—340	70
25	478	110	352—348	60
26	478	100	353—348	50
27	480	60	355—350	40
28	575			
29	570			
30			483	90
			485—465	90

Ausscheidung von NaSn bei 576° , Kristallisationszeit 210 (in Sek.)
Umwandlung bei 483° , Zeit 100 (in Sek.)

31	14.9	14.7	47.0	567
32	14.7	14.6	46.8	562
33	13.0	12.9	43.2	537
34	11.4	11.3	39.6	495
35	10.3	10.2	37.2	470
36	9.4	9.4	34.9	450
37	8.8	8.8	33.2	435

Ausscheidung von NaSn_2 bei 305° , Kristallisationszeit 190 (in Sek.)
Umwandlung bei 224° , Zeit 90 (in Sek.)

38	31.1	41.5	220	30	305	140	224—220	80
39	7.5	29.4	390		305		224	
40	6.7	26.9	365	50	305	130	225—218	60
41	5.6	23.5	335	220	120	90	225	60
42	4.8	20.6	312	218	140	80	225	50
43	4.3	18.7	300	220	180		224	50
44	2.5	11.7	265	220	210		225	40
45	1.0	5.1	225	218	300			
46	0.7	3.4	222	218	300			

Reines Zinn, Schmelzpunkt 232° , Kristallisationszeit 390 (in Sek.)
47

Tabelle II.
Natrium, Zinn und deren Verbindungen.

	Formeln	Schmelzpunkte in °	Natriumgehalt (nach Abwägung)		Natriumgehalt (korrigiert nach der Analyse)		Natriumgehalt (berechnet aus der Formel)	
			Gew.-% At.-%		Gew.-% At.-%		Gew.-% At.-%	
A	Na	97.5						
b	Na ₄ Sn	405 unter Zersetzung	43.9	80.2	43.4	79.8	43.65	80.00
C	Na ₂ Sn	477	29.5	68.4	28.5	67.3	27.92	66.66
e	Na ₄ Sn ₃	478 unter Zersetzung	20.9	57.7	20.3	56.9	20.52	57.14
F	NaSn	576	16.3	50.2	16.1	49.8	16.23	50.00
G	NaSn ₂	305 unter Zersetzung	8.8	33.2	8.8	33.2	8.83	33.33
J	Sn	282						

Tabelle III.
Eutektische Konglomerate.

	Bestandteile	Schmelzpunkte	Natriumgehalt (nach Abwägung)		Natriumgehalt (nach der Analyse)	
			Gew.-% At.-%		Gew.-% At.-%	
D	Na ₂ Sn + Na ₄ Sn ₃	440°	24.4	62.5	23.8	61.7
H ¹	NaSn ₂ + Sn	220°	0.9	4.6		

¹ Interpoliert.

Die Schmelzkurve der Na—Sn-Legierungen, Fig. 1, zerfällt in sechs Äste; *AB*, *BCD*, *DE*, *EFG*, *GH* und *HJ*. Bei *C* und *F* befinden sich zwei deutlich ausgeprägte Maxima.

Gründe für die Existenz von fünf Na—Sn-Verbindungen.
(Vergl. Fig. 1 und 2.)

1. Na₄Sn.

Die Verbindung, welche mit der Schmelze bei den Temperaturen des Astes *AB* in Gleichgewicht ist, muß die der Formel Na₄Sn entsprechende Zusammensetzung besitzen, denn

1. Liegt das Maximum der Zeiten der Kristallisation bei der

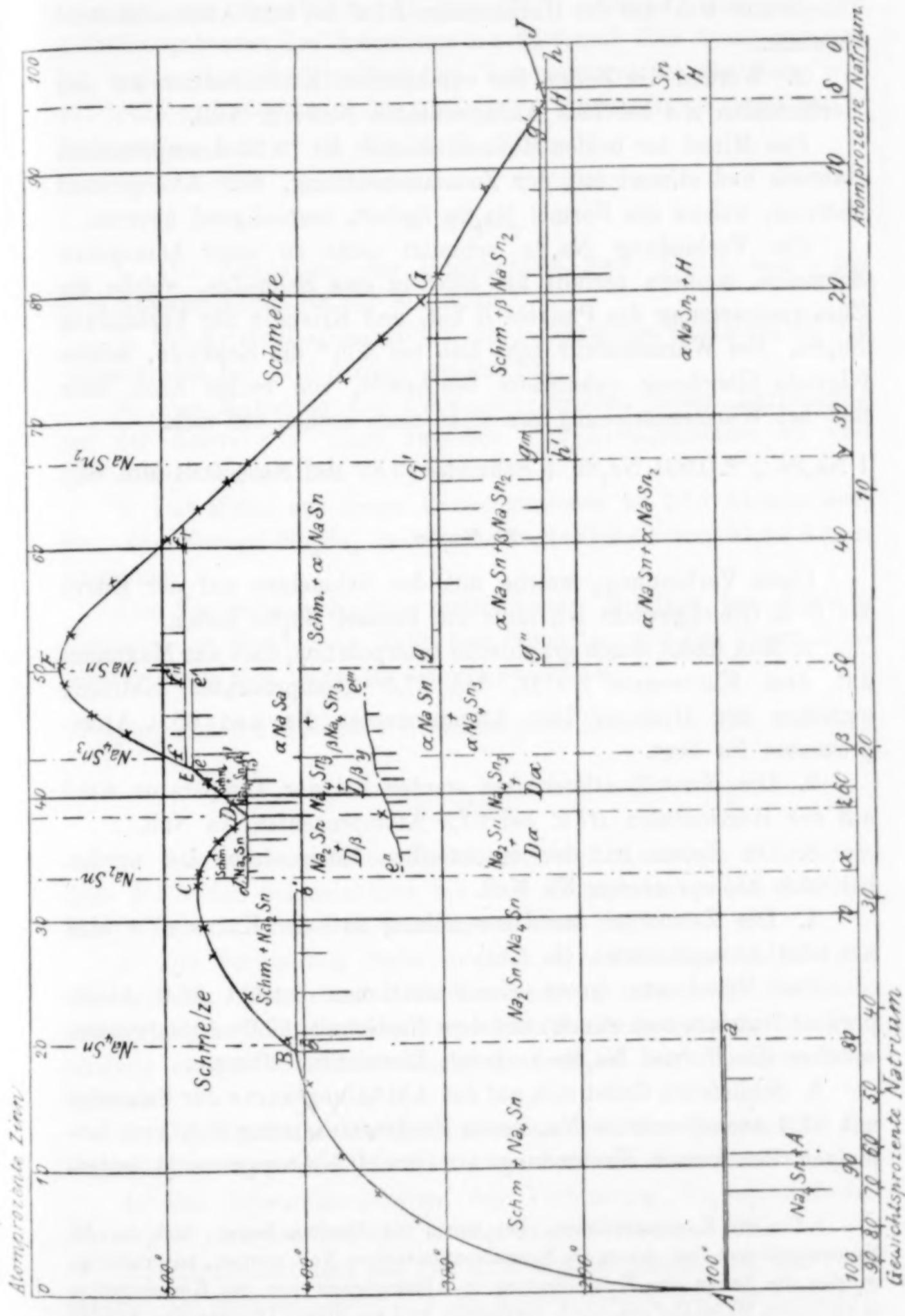


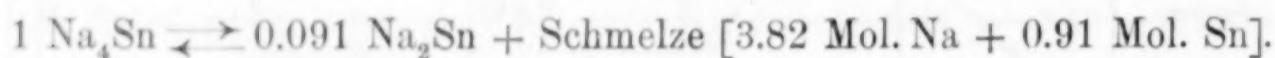
Fig. 1.

Temperatur 405° auf der Horizontalen Bbb' bei 80.0 Atomprozenten¹ Natrium.

2. Werden die Zeiten der eutektischen Kristallisation auf der Horizontalen Aa bei 79.5 Atomprozenten Natrium Null.

Das Mittel der beiden Konzentrationen ist 79.75 Atomprozenten Natrium und stimmt mit der Zusammensetzung, 80.0 Atomprozent Natrium, welche die Formel Na_4Sn fordert, befriedigend überein.

Die Verbindung Na_4Sn schmilzt nicht zu einer homogenen Schmelze, sondern zerfällt bei 405° in eine Schmelze, welche die Zusammensetzung des Punktes B hat, und Kristalle der Verbindung Na_2Sn . Bei Wärmezufuhr geht also bei 405° die Reaktion, welche folgende Gleichung quantitativ beschreibt, von rechts nach links und bei Wärmeentziehung von links nach rechts, vor sich.



2. Na_2Sn .

Diese Verbindung, welche mit den Schmelzen auf der Kurve BCD in Gleichgewicht ist, muss die Formel Na_2Sn haben.

1. Man findet durch graphische Interpolation, dass das Maximum auf dem Kurvenaste BCD , bei 67.0 Atomprozenten Natrium, zwischen den Grenzen 70.5 Atomprozenten Na und 65.6 Atomprozenten Na liegt.

2. Die Kristallisierungszeiten werden bei der Temperatur 405° auf der Horizontalen Bbb' bei 67.3 Atomprozenten Na Null.

3. Die Zeiten auf der eutektischen Horizontalen Dd werden bei 66.8 Atomprozenten Na Null.

4. Die Zeitdauer der Umwandlung auf der Kurve $e''x$ wird bei 66.6 Atomprozenten Na Null.

Das Mittel aus diesen Konzentrationen beträgt 66.9 Atomprozent Natrium und stimmt mit dem Na-Gehalt, 66.66 Atomprozent, welchen die Formel Na_2Sn verlangt, hinreichend überein.

5. Schliesslich findet sich auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 67.3 Atomprozenten Na, deren Zusammensetzung sich von derjenigen der reinen Verbindung nur um 0.7 Atomprozente unter-

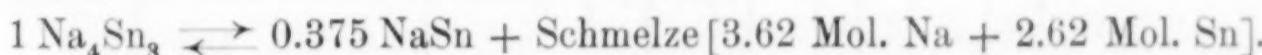
¹ Um die Konzentrationen, bei denen die Maxima liegen, und um die Konzentrationen, bei denen die Kristallisierungszeiten Null werden, zu ermitteln, wurden die Zeiten der Kristallisation in Abhängigkeit von der Konzentration in grösserem Massstab graphisch dargestellt, und aus diesen Diagrammen wurden mit möglichster Genauigkeit jene Konzentrationen ermittelt.

scheidet, nur ein Haltepunkt bei 477° , während sich auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 65.6 und 70.5 Atomprozenten Na, außer den Haltepunkten bei Temperaturen in der Nähe von 477° (475 und 470°), noch bei niedrigeren Temperaturen, bei d und b' Haltepunkte finden. (S. Fig. 1, S. 101.)

3. Na_4Sn_3 .

1. Die Zeiten auf der Horizontalen Eee' , Fig. 2, haben bei 57.2 Atomprozenten Na ihr Maximum.
2. Die Kristallisationszeit auf der eutektischen Horizontalen Dd' verschwindet bei 57.0 Atomprozenten Na.
3. Das Maximum der Umwandlungszeiten dieser Verbindung auf der Kurve $e''e'''$ liegt zwischen 57.3 Atomprozenten Na und 56.6 Atomprozenten Na.
4. Das Mittel aus diesen Konzentrationen ist 57.1 Atomprozent Na. Die Formel Na_4Sn_3 fordert einen Na-Gehalt von 57.14 Atomprozenten.

Die Verbindung Na_4Sn_3 zerfällt beim Erhitzen bei 478° in Kristalle der Verbindung NaSn und Schmelze, und bei dieser Temperatur stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



4. NaSn .

1. Durch Interpolation findet man das Maximum F auf dem Aste EFG der Schmelzkurve bei 50.0 Atomprozenten Na, zwischen den Grenzen 47.0 und 51.0 Atomprozenten Na.
2. Die Verbindung NaSn erleidet bei 483° eine polymorphe Umwandlung. Die Zeiten dieser Umwandlung müssen ihr Maximum bei derjenigen Schmelze besitzen, deren Zusammensetzung der Verbindung entspricht. Dieses Maximum liegt bei 50.0 Atomprozenten Natrium.
3. Die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur der Horizontalen Eee' wird bei 50.6 Atomprozenten Natrium Null.
4. Die Umwandlungszeiten der Verbindung Na_4Sn_3 , auf der Kurve $e''e'''$, werden bei 51.0 Atomprozenten Natrium Null.
5. Extrapoliert man aus den Kristallisationszeiten bei der Temperatur der Horizontalen $G'g$ die Konzentration, bei der dieselben Null werden, so findet man den Wert 49.5 Atomprozente Natrium.

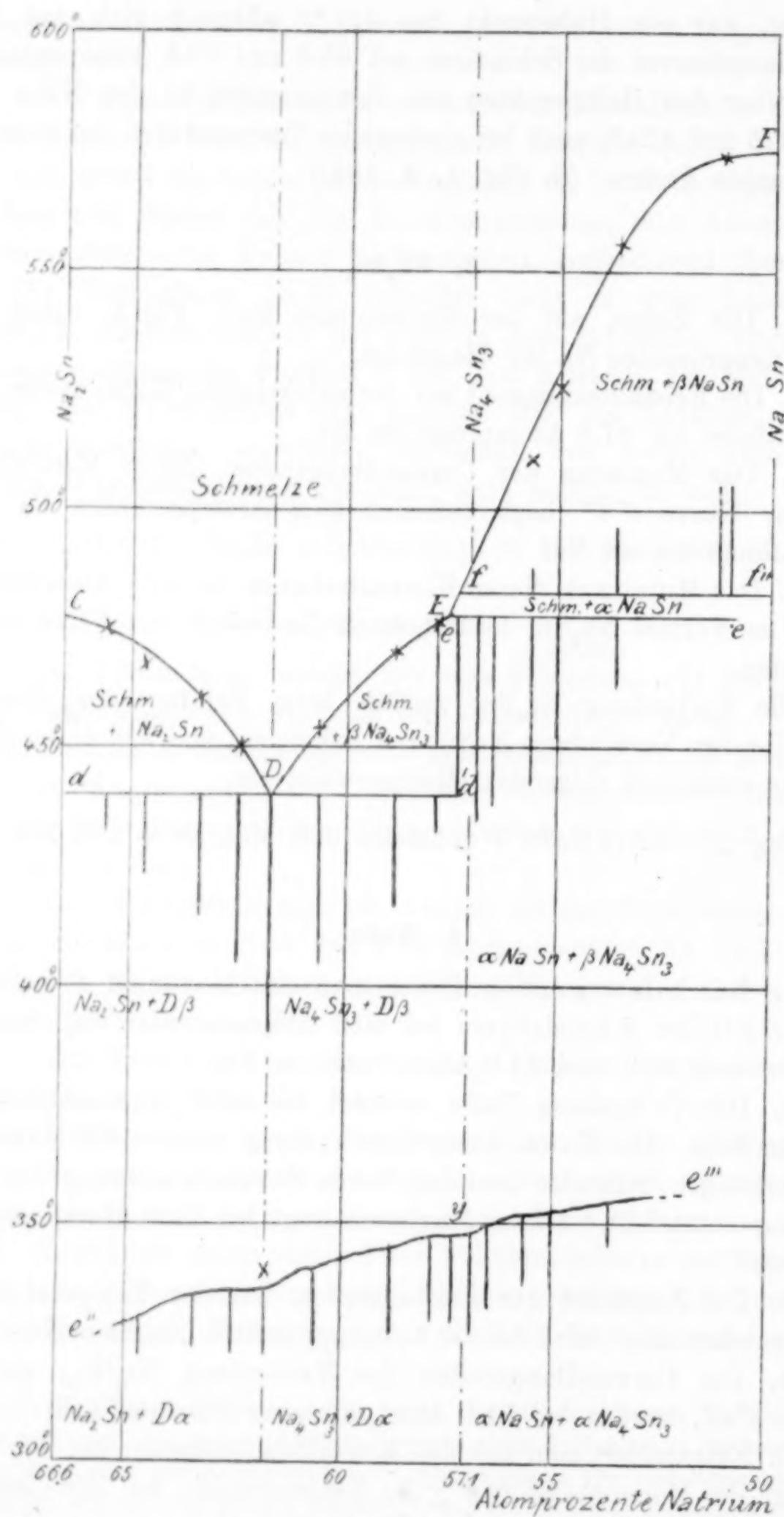


Fig. 2.

6. Die Zeiten der Umwandlung der Verbindung NaSn_2 bei 224° auf der Horizontalen $g' g''' g''$ verschwinden bei 48.2 Atomprozenten Natrium.

7. Die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 49.8, 51.0 und 51.2 Atomproz. Natrium, deren Zusammensetzungen sich von derjenigen der reinen Verbindung nur um 0.2—1.2 Atomprozente unterscheiden, haben nur zwei Haltepunkte, der eine entspricht der Kristallisation der Verbindung bei 576° , der andere der polymorphen Umwandlung bei 483° . Dagegen finden sich auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 47.0 und 53.7 Atomprozenten Natrium außer jenen Haltepunkten noch bei niedrigeren Temperaturen, nämlich bei 305° (g) und bei 355° (e'') Haltepunkte von kleiner Zeitdauer. Das Mittel aus den ersten sechs Konzentrationen beträgt 49.8 Atomprozent Natrium. Dieser Wert stimmt mit der für die Verbindung NaSn berechneten Konzentration von 50 Atomprozenten Natrium, befriedigend überein.

5. NaSn_2 .

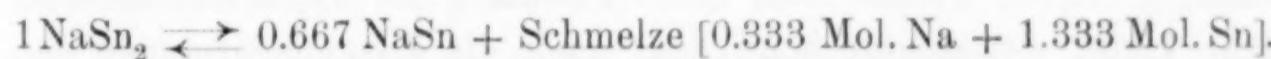
1. Das Maximum der Zeiten auf der Horizontalen $G G' g$ liegt bei einer Konzentration von 33.5 Atomprozenten Natrium.

2. Die Umwandlerzeiten, bei 224° ($g' g''' g''$), haben ihr Maximum bei 33.5 Atomprozenten Natrium.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 220° ($h H' h'$) wird bei 32.8 Atomprozenten Natrium Null.

Als Mittel dieser Konzentrationen ergibt sich 33.1 Atomprozent Natrium in guter Übereinstimmung mit dem aus der Formel NaSn_2 berechneten Wert 33.33 Atomprozent.

Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen bei 305° nach folgender Gleichung in ein Gemenge, bestehend aus Kristallen der Verbindung NaSn und der Schmelze von der Zusammensetzung G .



Nach Feststellung der Zusammensetzung der fünf verschiedenen Na—Sn-Verbindungen muß noch auf einige spezielle Fragen von untergeordneterer Bedeutung eingegangen werden.

Der Schmelzpunkt des Zinns bei 232° (J) wird zunächst durch Zusatz von Natrium um 12° (bis zum Punkt H) erniedrigt. Die eutektische Lösung enthält etwa 4.5 Atomprozent Natrium; dieser interpolierte Wert stimmt mit der von HEYCOCK und NEVILLE¹ an-

¹ Journ. Chem. Soc. 57 (1890), 380.

gegebenen Zusammensetzung des Eutektikums, 4.6 Atomprozent, überein.

Die Erniedrigung des Natriumschmelzpunktes durch Zusatz von Zinn ist so klein, dass man mit einem gewöhnlichen Thermoelement sie nicht bestimmen kann. Deshalb ist die Temperatur der eutektischen Kristallisation längs der Horizontalen *Aa* praktisch dieselbe wie die des Natriumschmelzpunktes.

Entsprechend dem Verlauf des Schmelzkurvenastes *AB* sind bei niederen Temperaturen die Knickpunkte auf den Abkühlungskurven wenig deutlich entwickelt. Bei der Schmelze mit 95.3 Atomprozent Natrium war auf der Abkühlungskurve ein der primären Ausscheidung entsprechender Knick nicht zu bemerken; bei der Schmelze mit 92.1 Atomprozent war derselbe undeutlich und wurde mit abnehmendem Natriumgehalt schnell deutlicher, um bei *B* in einen deutlichen Haltepunkt überzugehen.

Das Zustandsdiagramm der Na—Sn-Legierungen ist in verschiedener Hinsicht lehrreich; in demselben sind eine ganze Reihe von Beispielen für die Lehre vom heterogenen Gleichgewichte in binären Systemen vereinigt. Von den Kristallarten, die hier in Frage kommen, schmelzen zwei, Na_2Sn und NaSn , zu homogenen Flüssigkeiten; drei Verbindungen: Na_4Sn , Na_4Sn_3 und NaSn_2 schmelzen, indem sie sich bei ihren Schmelztemperaturen nach folgenden bereits erwähnten Gleichungen spalten:

1. $1 \text{Na}_4\text{Sn} \rightleftharpoons 0.091 \text{Na}_2\text{Sn} + \text{Schmelze} (3.82 \text{ Mol. Na} + 0.91 \text{ Mol. Sn})$.
2. $1 \text{Na}_4\text{Sn}_3 \rightleftharpoons 0.375 \text{NaSn} + \text{Schmelze} (3.62 \text{ Mol. Na} + 2.62 \text{ Mol. Sn})$.
3. $1 \text{NaSn}_2 \rightleftharpoons 0.667 \text{NaSn} + \text{Schmelze} (0.333 \text{ Mol. Na} + 1.333 \text{ Mol. Sn})$.

Wie aus Gleichung 1 zu ersehen ist, ist die Menge der Verbindung Na_2Sn , welche nach der Schmelzung des Na_4Sn hinterbleibt, sehr klein; dementsprechend liegt auch die Zusammensetzung der Verbindung Na_4Sn sehr nahe dem Knickpunkt *B* auf der Schmelzkurve (Fig. 1). Ganz das Entgegengesetzte findet man bei der Schmelzung der Verbindung NaSn_2 ; hier ist die bei der Schmelzung hinterbleibende Menge der Kristallart NaSn sehr erheblich und dementsprechend liegt der Punkt *G'* bei einer Konzentration, die sich von derjenigen des Punktes *G* sehr bedeutend unterscheidet.

Drei der Na—Sn-Verbindungen erleiden bei der Abkühlung eine polymorphe Umwandlung; ihre Schmelzpunkte und Umwandlungstemperaturen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Na ₄ Sn ₃	NaSn	NaSn ₂
Schmelzpunkte . . .	478°	576°	305°
Umwandlungstemperaturen	348°	483°	224°

Aus den thermischen Erscheinungen, die bei der Umwandlung auftreten, kann entnommen werden, ob aus den betreffenden Schmelzen verschiedener Konzentrationen sich die betreffende Verbindung immer als solche oder in Form von Mischkristallen, ausscheidet.

1. Auf den Abkühlungskurven bei der Umwandlungstemperatur der Verbindung NaSn (483°) hält sich die Temperatur entweder vollständig konstant oder ändert sich nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Natriumgehalt in At.-%	55.7	55.0	53.7	51.2	51.0
Umwandlungsintervalle:	483°	483—480°	485—480°	483°	485—465°
Natriumgehalt in At.-%	49.8	47.0	46.8	43.2	
Umwandlungsintervalle:	483—450°	483°	480—475°	480—465°	

Diese Unterschiede sind wohl auf eine Verschiedenheit in der örtlichen Verteilung der beiden Phasen während der Umwandlung zurückzuführen, wofür besonders der Umstand spricht, dass sich die Größe dieses kleinen Temperaturintervalles ganz unregelmässig mit der Konzentration der Schmelze ändert. Infolgedessen ist wohl anzunehmen, dass es sich bei der Umwandlung der Verbindung NaSn unter den Schmelzen verschiedener Zusammensetzungen immer nur um eine Umwandlung der reinen Verbindung NaSn, handelt.

2. Zu demselben Schluss gelangt man auch betreffs der Umwandlung der Verbindung NaSn₂, wenn man folgende Zusammenstellung übersieht:

Natriumgehalt in At.-%	43.2	39.6	37.2	34.0
Umwandlungsintervalle:	225—220°	225—210°	225—210°	224—220°
Natriumgehalt in At.-%	33.2	31.1	26.9	23.5 20.6 18.7
Umwandlungsintervalle:	224°	224—220°	225—218°	225° 225° 224°

3. Dagegen liegen bei der Umwandlung der Verbindung Na₄Sn₃ die Verhältnisse wesentlich anders. In der beistehenden Fig. 3 sind die Temperaturen des Beginnes der Umwandlung und des Endes der Umwandlung (also, die Temperaturen des Beginnes der Verzögerung

und des Aufhörens der Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelzen dargestellt. Außerdem sind über diese Kurve auf der Konzentrationsachse Senkrechte, deren Längen proportional sind der Zeitdauer der Umwandlung, aufgetragen.

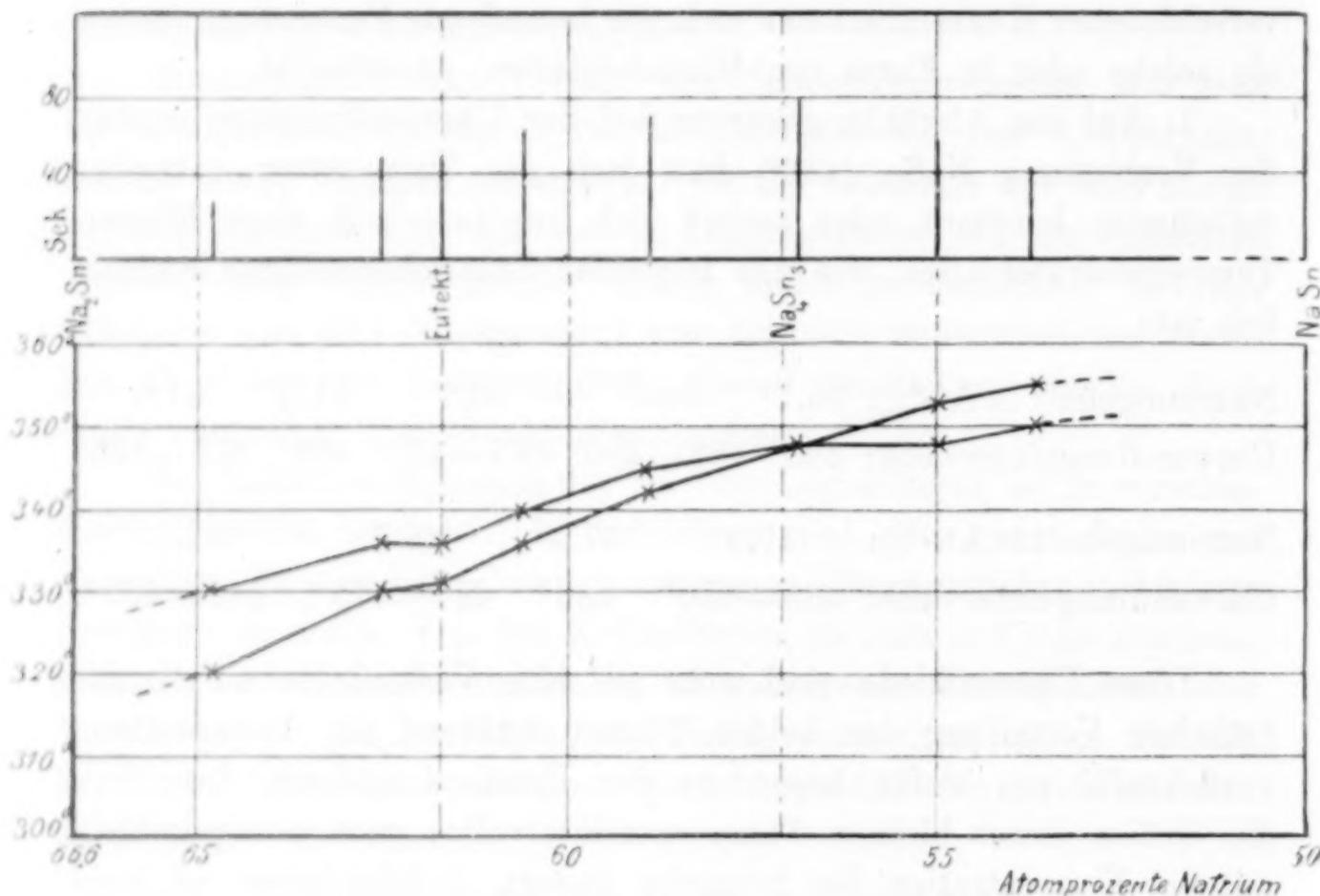


Fig. 3.

Man ersieht vor allem, dass die Temperatur des Beginnes der Umwandlung dieser Verbindung von der Zusammensetzung der Schmelze, aus der sie sich ausgeschieden hat, abhängig ist; ferner ist das Temperaturintervall der Umwandlung nur bei derjenigen Zusammensetzung, welche der Verbindung Na_4Sn_3 entspricht, Null; nach links und rechts wächst, je mehr sich die Zusammensetzung der Schmelze von derjenigen der Verbindung entfernt, das Temperaturintervall der Umwandlung deutlich. Um sich hierüber zu vergewissern, wurden für folgende drei Schmelzen die Abkühlungskurven mit dreifachen Mengen aufgenommen.

64.8 Atomprozente (korrig.) Na.
58.9 Atomprozente (korrig.) Na.
53.7 Atomprozente (korrig.) Na.

Die Abkühlungskurven, die sich auf grössere Mengen beziehen, stimmen mit denen für die kleineren Mengen überein. Außerdem wurde die Bestimmung der Abkühlungskurven der Schmelzen mit 60.6 Atomprozenten Na und 55 Atomprozenten Na wiederholt, wobei gute Übereinstimmung erzielt wurde.

Die Deutung jener Tatsache stößt auf Schwierigkeiten. Man könnte geneigt sein, die Abhängigkeit der Temperatur der Umwandlung von der Konzentration der Schmelze, aus der sich die Verbindung Na_4Sn_3 ausgeschieden hat, auf eine Bildung von Mischkristallen zurückzuführen, hiergegen spricht aber die Tatsache, dass sich die Haltepunkte bei der Temperatur des eutektischen Punktes *D* (Fig. 2) von der Konzentration Na_2Sn bis zur Konzentration Na_4Sn_3 erstrecken, was nicht der Fall sein könnte, wenn sich in der Verbindung Na_4Sn_3 . Natrium lösen würde.

Bemerkenswert ist, dass die Umwandlung der β -Kristalle der Verbindung Na_4Sn_3 in die α -Kristalle unter bedeutender Volumenausdehnung vor sich geht. Sinkt die Temperatur der Kristallkonglomerate, welche grössere Mengen dieser Verbindung enthalten, unter die Temperatur 350° , so zerspringt unter deutlichem Geräusch das Glasgefäß, in dem die Legierung enthalten ist.

Es ist aber nicht möglich, die Abhängigkeit der Umwandlungs temperatur von der Konzentration der Schmelze auf einen Einfluss des Druckes auf diese Temperatur zurückzuführen. Man könnte annehmen, dass in den Konglomeraten, in denen sich wenig von der Verbindung Na_4Sn_3 findet, ein höherer Druck als in den Na_4Sn_3 reichen Konglomeraten sich herstellt, (weil in diesem Fall das Gefäß nicht zertrümmert wird); dann wäre in der Tat ein Sinken der Umwandlungstemperatur mit abnehmender Menge von Na_4Sn_3 zu erwarten, wie es bei wachsendem Na-Gehalt, nicht aber bei steigendem Sn-Gehalt, gefunden wurde.

Aus den Abkühlungskurven kann man die Zeitdauer der Kristallisation und der Umwandlung der Na—Sn-Verbindungen entnehmen und mit diesen, wie Professor TAMMANN¹ gezeigt hat, die Umwandlungs- und Schmelzwärme berechnen, wenn eine derselben, z. B. die Schmelzwärme des Zinns, bekannt ist.

In der unten benutzten Gleichung:

$$r = c \cdot a \cdot b \frac{dT}{dZ}$$

¹ Über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze. *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 215.

bedeuten r die Wärmemengen in cal.; ab die Zeitdauer der Haltepunkte in Sekunden, und $\frac{dT}{dZ}$ die Abkühlungsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen derselben.

In der folgenden Tabelle finden sich diese Daten, sowohl für die Verbindungen, welche ohne Zersetzung schmelzen, als auch für diejenigen Verbindungen, welche bei einer bestimmten Temperatur sich in Kristalle und Flüssigkeiten spalten. Nimmt man die Schmelzwärme des Zinns nach RUDBERG¹ zu 13.3 cal. an, so kann man die Konstante c in obiger Gleichung bestimmen und damit, wenn auch angenähert, die Schmelzwärme und Umwandlungswärme der Verbindungen berechnen.

Tabelle IV.

$$c = 0.26.$$

Verbindung	$a\ b$	$\frac{dT}{dZ}$	r
Na ₄ Sn	220	0.19	11
Na ₂ Sn	180	0.25	12
Na ₄ Sn ₃	170	0.25	11
Na ₄ Sn ₃ -Umwandlung	80	0.19	4
NaSn	210	0.25	14
NaSn-Umwandlung	100	0.25	7
NaSn ₂	190	0.19	9
NaSn ₂ -Umwandlung	90	0.16	4
Sn	400	0.13	13.3

Bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen die Legierungen in acht verschiedene Gruppen, welche aus dem Diagramm, in dem die verschiedenen Zustandsfelder kenntlich gemacht sind, entnommen werden können. In Tabelle V ist ein Verzeichnis aller Zustandsfelder der Na-Sn-Legierungen gegeben, dieselbe dient auch als Schlüssel zu den beiden Diagrammen (Fig. 1 und 2), in welchen die verschiedenen Zustandsfelder häufig nur durch Abkürzungen kenntlich gemacht werden konnten. So sind im Diagramm die Eutektika nur durch die grossen Buchstaben des lateinischen Alphabets bezeichnet.

Auf eine Beschreibung der Kristallisation der Na-Sn-Legierungen glauben wir verzichten zu können, da alle Antworten auf Fragen,

¹ Pogg. Ann. 19 (1830), 125.

Tabelle V.

Schmelzen mit einer Kristallart		mit zwei Kristallarten	
A Ba	Na ₄ Sn	A a (80) (100)	Na ₄ Sn + Eutekt. A [Na (sehr wenig) + Na ₄ Sn]
B C d b' b	Na ₂ Sn	b b' α (80)	Na ₂ Sn + Na ₄ Sn
C D d	Na ₂ Sn	d D x e''	Na ₂ Sn + Eutekt. D [β Na ₄ Sn ₃ + Na ₂ Sn]
D E e d'	Na ₄ Sn ₃	e'' x ξ α	Na ₂ Sn + Eutekt. D [α Na ₄ Sn ₃ + Na ₂ Sn]
E f f' e' e	α NaSn	D d' y x	β Na ₄ Sn ₃ + Eutekt. D [β Na ₄ Sn ₃ + Na ₂ Sn]
f F f''	β NaSn	x y β ξ	α Na ₄ Sn ₃ + Eutekt. D [α Na ₄ Sn ₃ + Na ₂ Sn]
f'' f' G G' g	α NaSn	e e' e''' y	α NaSn + β Na ₄ Sn ₃
G' G g' g''	β NaSn ₂	y e''' (50) β	α NaSn + α Na ₄ Sn ₃
g''' g' H h'	α NaSn ₂	g G' g''' g''	α NaSn + β NaSn ₂
H J h	Sn	g'' g''' γ (50)	α NaSn + α NaSn ₂
		h' H δ γ	α NaSn ₂ + Eutekt. H [α NaSn ₂ + Sn]
		H h (0) δ	Sn + Eutekt. H [α NaSn ₂ + Sn]

welche die Zustandsänderungen dieser Legierungen betreffen, aus den Diagrammen (Fig. 1 und 2) leicht abgelesen werden können. Eine Bestätigung unserer Ansichten über die Struktur der Na—Sn-Legierungen, die sich aus unserer Untersuchung ergibt, konnte leider durch direkte mikroskopische Untersuchung der Kristallkonglomerate nicht ausgeführt werden, da sie sich an der Luft zu schnell verändern.

Über die Farbe, Härte und Oxydationsfähigkeit der fünf Na—Sn-Verbindungen habe ich folgende Beobachtungen gemacht. Zerschneidet man ein Kristallkonglomerat von der Zusammensetzung Na₄Sn unter Vaselinöl, so hat die frische Schnittfläche die Farbe des Zinns oder Natriums. An der Luft bildet sich schnell ein Anlauf vom Farbenton des Kupfers oder der Bronze.

Die Verbindung Na₂Sn ist auf der frischen Schnittfläche von stahlblauer Farbe, welche schnell in eine dunkle Bronzefarbe umschlägt.

Die Verbindung Na₄Sn₃ hat auf frischer Schnittfläche einen blaßbläulichen Farbenton und zeigt bei der Oxydation keine Anlauffarbe.

Die Farbe der beiden folgenden Verbindungen ist von der des Zinns nicht zu unterscheiden.

Die härteste und sprödeste Na—Sn-Verbindung ist Na₄Sn₃ (ihre Härte liegt zwischen der des Kalkspats und Flussspats); mit steigendem Natriumgehalt nach der einen Seite und mit steigendem Zinngehalt nach der anderen Seite nimmt die Härte der Verbindungen,

und natürlich auch die der Kristallkonglomerate, ab. Während man ein Stück der Verbindung Na_4Sn_3 mit dem Federmesser nur schwer zerkleinern kann, lassen sich Stücke der Verbindung Na_2Sn und Na_4Sn , welche beide einen körnigen Bruch besitzen, ähnlich wie harter Gips schaben.

Das Kristallkonglomerat von der Zusammensetzung NaSn hat einen blätterigen Bruch und lässt sich etwas leichter mit dem Messer bearbeiten als die vorhergehenden.

Die zähste und weichste der Na—Sn-Verbindungen ist die Verbindung NaSn_2 , welche sich etwas leichter als Zinn mit dem Messer in dünne Scheiben schneiden lässt.

Betreffs der Oxydationsgeschwindigkeit der Verbindungen an feuchter Luft kann man wohl sagen, dass sich die beiden natriumreichsten Verbindungen erheblich schneller als die folgenden, und dass von diesen die natriumärmste Verbindung sich bedeutend langsamer als die vier anderen Verbindungen oxydiert.

Herrn Prof. TAMMANN spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie, 21. Juni 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.

Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide. III.

Die periodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Polysulfide.

Von

F. W. KÜSTER.

Mit 23 Figuren im Text.

Inhaltsübersicht: I. Das Wesen der Erscheinung. — II. Die Gestaltung der Stromstärkekurven. — III. Einfluß der Versuchsbedingungen: Spannung, Elektrolyt, Elektroden. — IV. Theorie der Periodizität des Vorganges.

I. Das Wesen der Erscheinung.

Während in den beiden vorhergehenden Mitteilungen über die Polysulfide,¹ deren Gleichgewichtsverhältnisse in Lösung und ihre Potentialbildung gegen Platin- und Silberelektroden behandelt wurde, sollen hier einige Angaben über ihr Verhalten bei der Elektrolyse gemacht werden.²

Elektrolysiert man eine ziemlich konzentrierte Lösung von sekundärem Natriumsulfid zwischen Platinelektroden mit Spannungen von etwa 2 Volt, wie sie bei der Abscheidung von Antimon aus seiner Sulfosalzlösung anlässlich der elektroanalytischen Bestimmung üblich sind, so sieht man an der Anode in der zunächst farblosen Lösung gelbe Schlieren heruntersinken, was auf Polysulfidbildung zurückzuführen ist. Nach gewisser Zeit, wenn die Lösung in bezug auf Polysulfid angereichert und dementsprechend für Monosulfid verarmt ist, setzt an der bis dahin blanken Anode plötzlich Schwefelausscheidung ein, je nach Bedingungen entweder zunächst an einzelnen Stellen der Anode, oder auch an ihrer ganzen Oberfläche

¹ Z. anorg. Chem. **43**, 53—84 und **44**, 431—452.

² Vergl. die vorläufige Mitteilung von K. KOELICHEN, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 629—635.

gleichzeitig. Die Dicke der Schwefelschicht wächst rasch, gleichzeitig fällt die Stromstärke und steigt die Klemmspannung der Elektrolysierzelle. Plötzlich löst sich der Schwefel, zuweilen unter hörbarem Knistern, in grossen Blättern von der Elektrode ab, der Übergangswiderstand ist beseitigt, dementsprechend fällt die Klemmspannung und steigt die Stromstärke, bis sich der Schwefelüberzug von neuem bildet. Dieses Spiel wiederholt sich in ziemlich gleichmässigen Perioden, wie ich zufällig im Jahre 1896 beobachtete. Das plötzliche Ablösen des Schwefels in dicken Blättern hat nun nichts Befremdendes, weil man analoge Vorgänge schon lange kennt. So lassen sich manche Metalle und Metallegierungen ganz gut in zusammenhängender Schicht elektrolytisch niederschlagen, solange die Schicht dünn ist. Wird aber die Schicht dicker, so reift sie und blättert ab. Sehr gut lässt sich das bei Nickel und noch besser bei gewissen Eisen-Nickellegierungen beobachten. Auch gibt es Kristalle, die nur bis zu einem bestimmten Durchmesser beständig sind, aber früher oder später unfehlbar mit mehr oder minder großer Heftigkeit — wie Bologneser Glastränen — zerspringen, wenn sie über die Beständigkeitsgrenze hinausgewachsen sind.

Da diese Erscheinungen bei der Elektrolyse der Sulfide und Polysulfide lebhaft an die interessanten periodischen Erscheinungen erinnerten, welche W. OSTWALD beim Auflösen des Chroms in Salzsäure beobachtete,¹ die aber trotz emsigen Studiums eine Erklärung noch nicht gefunden haben, so wurden auch sie einer systematischen Untersuchung unterzogen. Die Sache schien ja hier viel einfacher, als beim „schwingenden Chrom“ zu liegen, da der Grund der periodischen Stromunterbrechung in dem sich zusammenhängend abscheidenden Schwefel offenkundig zutage lag; ebenso wie das plötzliche Abblättern des Schwefels — wohl eine Folge sich ausbildender Spannungen — offenkundig der Grund für das Wiedereinsetzen des stärkeren Stromes war. Ich ließ deshalb das Phänomen der schwingenden Schwefelelektrode durch Herrn Dr. KOELICHEN einer systematischen Untersuchung unterziehen, worüber derselbe in einem Vortrage (l. c.) schon einige kurze Mitteilungen gemacht hat.

Schon früher hatte ich beobachtet, dass bei kleineren Stromdichten und Spannungen die Schwefelabscheidung nur dünn bleibt und nicht durch mechanisches Losblättern verschwindet, sondern

¹ Naturforscherversammlung in München 1899.

dass sie von Zeit zu Zeit durch Lösen zu Polysulfid fortgeht, dass also in der Elektrolysierzelle Periodizität chemischer Vorgänge vorhanden ist. Um nun diese qualitativen Beobachtungen exakt messend verfolgen zu können, sollte versucht werden, Dauer und Form der Perioden durch einen OSTWALDSchen „Chemographen“¹ zur Darstellung zu bringen. Herr Geheimrat OSTWALD stellte uns einen seiner Apparate freundlichst zur Verfügung, wofür wir ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Um durch den Chemographen die periodischen Schwankungen der Stromstärke aufschreibbar zu machen, wurde ein Knallgasvoltameter in den Stromkreis eingeschaltet, dessen Gasentwickelung der Apparat aufschreiben sollte. Weiter wurde, da die von uns zu messenden Perioden weit kürzer waren, als die des schwingenden Chroms, die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walze durch eine Zahnradübertragung verzehnfacht, wodurch unser Papierstreifen eine Geschwindigkeit von 2.10 cm in der Minute erlangte. Die so zustande gekommenen Kurven gaben aber den Gang des gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Ampèremeters nur unvollkommen wieder, denn scharfe Änderungen in der Stromstärke zeichnete die Schreibfeder stark abgerundet. Der Apparat hinkte nach, da der Druckaustausch durch die Kapillare ein zu langsamer war. Wir versuchten deshalb mit bestem Erfolge ein den Stromschwankungen schnell folgendes Hitzdrahtinstrument anzuwenden.² Da uns dies Instrument ausgezeichnete Dienste leistete und zur graphischen Aufschreibung von Stromstärken ganz allgemein anwendbar erscheint, so soll es hier kurz beschrieben werden.

Von der Schreibvorrichtung des OSTWALDSchen Apparates³ wurde die Druckkapsel A entfernt. Das auf die Mitte der Druckkapsel aufstehende Schräubchen des Schreibhebels wurde mit einem Messingdraht verbunden, der nach rechts an die Mitte eines zwischen zwei Klemmschrauben straff vertikal ausgespannten dünnen Eisendrahtes von 21 cm Länge führte. Nach links erlitt der Schreibhebel einen ziemlich starken Zug durch ein gespanntes Gummiband. Erlitt nun der Eisendraht eine, wenn auch nur sehr kleine, Verlängerung, z. B. dadurch, dass er durch einen elektrischen Strom erwärmt wurde, so wich er unter dem Zuge des Gummistreifens nach links aus, so dass infolge der günstigen Hebelübertragung die Schreibfeder einen beträchtlichen Ausschlag verzeichnete.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 35, 212.

² Auf Vorschlag des Herrn Dr. von STEINWEHR.

³ Zeitschr. phys. Chem. 35, 214, Fig. 2.

Solange der Hitzdraht freilag, machte sich die ungleichmässige Abkühlung durch unregelmässigen Luftzug sehr störend bemerkbar. Der Hitzdraht wurde deshalb axial in einer oben und unten offenen Glasröhre von reichlich 1 cm lichter Weite gespannt, die in der Mitte ein seitliches Loch erhielt, um den Zugdraht hindurchzulassen. In dieser Röhre entstand nun bei Benutzung des Apparates ein ziemlich starker, aufsteigender Luftstrom, der genügend und ganz gleichmässig kühlte, so dass die Schreibfeder den Stromschwankungen sehr präzis und ohne merkliches Nachhinken folgte. Die Ausdehnung des Hitzdrahtes und somit die Amplitude der Schreibfeder sind nun aber der Stromstärke nicht direkt proportional, so dass die geschriebene Kurve nicht ohne weiteres die Änderungen der Stromstärke im wahren Größenverhältnis wiedergibt.

Um die Amplitude der Schreibfeder der Intensität i des zu messenden Stromes möglichst proportional zu machen, wurde durch den Hitzdraht gleichzeitig ein konstanter und sehr viel stärkerer Hilfsstrom J geschickt. Nach dem Jouleschen Gesetz ist

$$Q = (J + i)^2 W,$$

also, da i gegen J klein ist, Q nahe proportional i . Wird der Apparat unempfindlich dadurch, dass i sehr klein wird, so vergrößert man J , da die Ausschläge etwa dem Quadrat der Stromstärken proportional sind. Die Empfindlichkeit des Apparates lässt sich demnach in sehr bequemer Weise regulieren durch Änderung der Intensität des Hilfsstromes. Bei beginnender Rotglut des Hitzdrahtes schreibt der Apparat bei grosser Empfindlichkeit besonders präzis.

Beobachtet man bei der Elektrolyse von Sulfidlösungen gleichzeitig an Volt- und Ampèremeter Klemmspannung und Stromstärke, so sieht man ohne weiteres, dass sich beide beim Einsetzen der periodischen Schwankungen gleichzeitig ändern, dass die Spannung im selben Momente fällt, wo die Stromstärke steigt und umgekehrt. Um den objektiven Beweis für die Richtigkeit dieser subjektiven Beobachtung zu erbringen, registrierten wir Spannung und Stromstärke gleichzeitig, indem wir den Strom des die Klemmspannung angebenden Voltmeters durch einen Hitzdraht, den elektrolysierenden Strom durch einen anderen Hitzdraht leiteten. Bei Verwendung einer normalen Lösung von sekundärem Natriumsulfid von 16° entstanden so die Kurven der Figur 1, und zwar schwankte beim Einsetzen der periodischen Schwingungen der Spannungsmesser von 2.9 bis 1.8 Volt, der Strommesser von 0.89 bis 1.80 Ampère.

Wie nun ein Blick auf die Figur 1 lehrt, fallen die Änderungen der Klemmspannung und der Stromstärke in der Tat zeitlich scharf zusammen, und zwar nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ, indem sich die vom Spannungsmesser geschriebene Kurve durchaus als das Spiegelbild der vom Strommesser geschriebenen Kurve darstellt, nur dass der vertikale Maßstab ein kleinerer ist. Wäre die Empfindlichkeit des die Spannungskurve schreibenden Instrumentes



Fig. 1. Gleichzeitige Registrierung der Klemmspannung und der Stromstärke.

vervierfacht worden, so wären beide Kurven getreue Spiegelbilder von einander gewesen. Für das weitere Studium des Phänomens war es deshalb genügend, lediglich die Stromstärke zur Aufzeichnung zu bringen.

Weiterhin war nun der Nachweis zu erbringen, dass die Schwankungen in Stromstärke und Spannung nicht nur zeitlich mit der periodischen Abscheidung und Auflösung von Schwefel an der Anode zusammenfielen, sondern dass geradezu ein durch die Abscheidung und Auflösung des Schwefels hervorgerufener veränder-

licher Übergangswiderstand an der Anodenoberfläche der Grund der Erscheinungen sei. Zu dem Zweck wurde eine kalt gesättigte Lösung von käuflichem Natriumsulfid, deren weinrote Farbe auf einen Gehalt an Polysulfid deutete, mit steigender Spannung bis zum Eintreten der Schwingungen elektrolysiert. Zu den Zeitpunkten, wo das Voltmeter Maxima und Minima der Klemmspannung anzeigen, wurde während des Stromdurchgangs das Potential der einzelnen Elektroden gegen die Normalelektrode gemessen, und zwar wurde der Meßstromkreis immer erst im Momente der Messung geschlossen. Die Messung geschah durch Kompensation, wobei ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument diente. Zwei unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuchsreihen ergaben die folgenden Mittelwerte für die Spannungen:

Anode Nr. 1 beim			Kathode Nr. 1 beim		
Maximum	Minimum	Differenz	Maximum	Minimum	Differenz
-1.56	-0.41	1.15	+1.11	+1.16	-0.05

Anode Nr. 2 beim			Kathode Nr. 2 beim		
Maximum	Minimum	Differenz	Maximum	Minimum	Differenz
-1.57	-0.10	1.47	+1.46	+1.58	-0.12

Wie man sieht, ändern sich die Spannungen an den Kathoden nur unbedeutend, und zwar in dem zu erwartenden Sinne: beim Minimum der Klemmspannung, also bei lebhaftester Elektrolyse, ist durch stärkere Polarisation die Spannung etwas größer. Desto bedeutender sind nun aber die Spannungsänderungen an der Anode, so dass hier allein der Sitz des Phänomens gesucht werden muss. Es fragt sich, wodurch ist die Schwankung von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Volt an der Anode hervorgerufen? Es kann ein veränderlicher Übergangswiderstand, aber auch ein veränderliches Potential der Elektrode gegen die Lösung, oder beides zugleich in Betracht kommen. Es wurden deshalb die Potentiale der Elektroden gegen die Lösung wie oben gemessen, jedoch mit dem Unterschiede, dass der Stromschlüssel, welcher den Meßkreis erst im Momente der Messung schloss, im selben Momente den elektrolyzierenden, primären Stromkreis unterbrach, so dass ein etwaiger Übergangswiderstand ausgeschaltet wurde. Die Messungen, welche zeigten, dass die Potentiale von Anode und Kathode von der Spannung des primären Stromes und seiner Stärke so gut wie unabhängig waren, ergaben:

Anode Nr. 1 beim			Kathode Nr. 1 beim			Anode Nr. 2 beim		
Maxim.	Minim.	Diff.	Maxim.	Minim.	Diff.	Maxim.	Minim.	Diff.
0.64	0.66	0.02	0.84	0.83	0.01	0.53	0.53	0.00

Hiermit ist der Nachweis geliefert, daß lediglich der auf der Anode periodisch sich ausscheidende und wieder verschwindende Schwefel als Übergangswiderstand wirkend, die periodische Änderung der Stromstärke und Klemmspannung hervorruft. Dieser Übergangswiderstand beträgt einige Ohm, in dem in Figur 1 dargestellten Falle z. B. 3.25 Ohm (scheinbar, tatsächlich aber beträchtlich mehr, da sich die freibleibende Rückseite der Anode an der Stromleitung beteiligt).

II. Die Gestaltung der Stromstärkekurven.

Die Gestaltung der Stromstärkekurven ist eine ganz außergewöhnlich mannigfache. In den Arbeiten OSTWALDS¹ und BRAUERS² über das „schwingende Chrom“ und in der Veröffentlichung von BREDIG und WILKE³ über „Periodische Kontaktkatalyse“ sind etwa 70 Kurven von sich periodisch ändernden Reaktionsgeschwindigkeiten wiedergegeben, unter welchen die denkbar verschiedensten Formen und Typen vorhanden sind, aber fast alle diese Formen finden sich auch unter den mehr als hundert Kurven, welche unser Apparat zeichnete, oft sind die bei so ganz verschiedenen Reaktionen und auf so ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Kurven geradezu zum Verwechseln ähnlich.

Diese verwirrende Mannigfaltigkeit der Formen läßt es zunächst hoffnungslos erscheinen, aus dem umfangreichen Material Gesetzmäßiges herauszufinden. Zuweilen jedoch zeichnet der Apparat auch recht einfache Kurvenbilder, welche Komplizierteres leichter verstehen lassen.

Die denkbar einfachste Kurve kommt dadurch zustande, daß den Elektrolyten abwechselnd bei gänzlich blanke Elektrode ein maximaler, und bei gänzlich schwefelbedekter Elektrode ein minimaler Strom durchfließt. Eine solche Kurve ist in nachstehender Figur 2 wiedergegeben. Diese Kurve entstand, als eine $\frac{1}{2}$ molare

¹ Zeitschr. phys. Chem. 35, 33—76. 204—256.

² Zeitschr. phys. Chem. 38, 441—486.

³ Verh. des Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, N. F., 8, 165—181; siehe auch die Dissertation von WILKE, Heidelberg 1905.

Natriumdisulfösung bei 50° mit 2 Volt Spannung elektrolysiert wurde. Auch hier gibt, wie in Figur 1 und allen folgenden Figuren, die Abszisse die Zeit, die Ordinate die Stromstärke an, und zwar in allen Figuren im unveränderten Maßstabe.

Die Kurve beginnt mit einem geraden, der Abszissenachse parallelen und der Stromstärke 0.72 Ampère entsprechenden Stück, um sich plötzlich und schnell — der Knick ist ein rechter Winkel! — in einem höherliegenden horizontalen Stück, entsprechend der

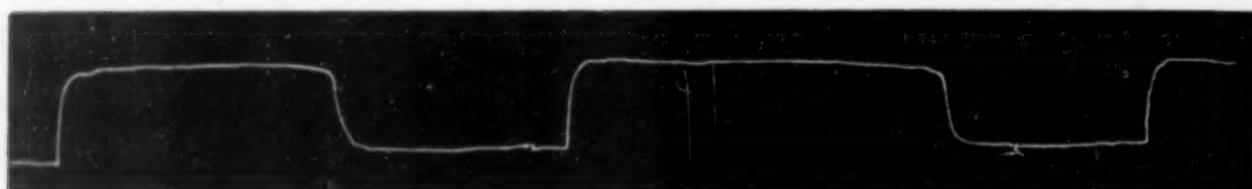


Fig. 2.

Stromstärke 1.10 Ampère, fortzusetzen. Der anfangs rapide Anstieg hat sich zuletzt verlangsamt, wodurch der zweite rechte Winkel abgerundet erscheint. Nachdem sich der starke Strom etwa $1\frac{2}{3}$ Minuten lang auf gleicher Höhe erhalten hat, fällt der Strom wieder ziemlich plötzlich zur anfänglichen Höhe ab, jedoch sind Anfang und Ende des Abfalles verzögert, wodurch der dritte und noch mehr der vierte Knick stark abgerundet erscheinen. Der schwache Strom bleibt nun wieder etwa $1\frac{1}{3}$ Minuten lang konstant, dann erfolgt wieder rechtwinkliger Anstieg zu dem ungefähr $2\frac{1}{3}$ Minuten lang anhaltenden starken Strome usf.

An vorstehender Kurve lassen sich nun einige Eigentümlichkeiten wahrnehmen, die an allen, sonst auch noch so verschiedenen Kurven wiederkehren, deshalb als charakteristisch für die ganze Erscheinung betrachtet werden müssen. Das ist einerseits der scharfe Winkel, mit welchem der starke Strom einsetzt, andererseits die starke Abrundung, welche den zunächst schnell fallenden Strom schließlich wieder in alter Stärke herstellt. Hieraus folgt, dass die Auflösung der den Stromdurchgang erschwerenden Schwefelschicht eine sehr plötzliche ist, während die sich wieder bildende Schwefelschicht zwar auch ziemlich plötzlich auftritt, aber nach dem Zustandekommen noch langsam bis zu einem bestimmten Grade verstärkt wird.

Über den Ansatz des dem starken Strom entsprechenden oberen horizontalen Teiles der Kurve an den aufsteigenden und absteigenden Ast lässt sich Bestimmtes weniger sagen, zumal der obere horizontale Teil überhaupt nur selten zur Ausbildung gelangt, indem in den

meisten Fällen der Anstieg mehr oder weniger plötzlich, meist ehe das Maximum der Stromstärke erreicht ist, wieder in den Abstieg übergeht.

Die einfachste, in Figur 2 dargestellte Kurve kann nun zunächst dadurch Änderungen erfahren, dass im oberen oder unteren horizontalen Teil, oder auch in beiden mehr oder weniger regelmässige schnellere Schwingungen kleinerer Amplitude auftreten. Figur 3

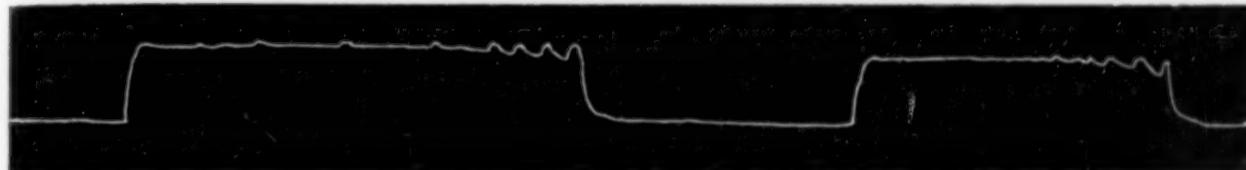


Fig. 3.

ist eine Kurve, welche durch Elektrolyse von $\frac{1}{2}$ molarer Natrium-disulfidlösung bei 45° mit 1.9 Volt erhalten wurde, wobei Schwan-kungen von 0.5 bis 0.9 Ampère auftreten. An der Kurve zeigen sich die horizontalen Teile, welche der schwache Strom zeichnete, noch unverändert als gerade Linien, sobald jedoch der starke Strom aufgetreten ist, machen sich Stromschwankungen bemerkbar, die stärker und regelmässiger werden, kurz ehe der Strom wieder zum Minimum absinkt.

Auch die in Figur 4 dargestellte Kurve ist mit $\frac{1}{2}$ molarer Di-sulfidlösung erhalten, jedoch bei 35° mit 1.5 Volt und 0.43 bis



Fig. 4.

0.73 Ampère. Die Perioden sind hier sehr lang, sowohl während des stärkeren, wie während des schwächeren Stromes treten Schwan-kungen auf, ganz besonders charakteristisch sind die sägezahnartigen Gebilde, welche hier mit großer Regelmässigkeit der unteren Horizontalen aufsitzen.

Ein neuer, häufig auftretender Kurventypus entsteht, wenn die horizontale Linie des schwachen Stromes in ihrer Einfachheit er-halten bleibt, während die horizontale Linie des starken Stromes überhaupt nicht zur Ausbildung gelangt, so dass der Anstieg direkt in den Abfall übergeht. Dies kann durch einen Bogen, aber auch durch eine scharfe Spitze geschehen, wie es in Figur 5 und 6 dar-gestellt ist. Im letzten Teile der 6. Kurve macht sich schon eine

Eigentümlichkeit bemerkbar, die in sehr verstärktem Grade bei vielen Kurven wiederkehrt: die sonst horizontale Grundlinie steigt hier schon während ihres ganzen Verlaufes allmählich an, ehe das



Fig. 5.



Fig. 6.

plötzliche Emporschnellen des Stromes mit scharfem Winkel einsetzt. Viel deutlicher ist diese Eigentümlichkeit noch in der folgenden Figur 7 zur Ausbildung gekommen.

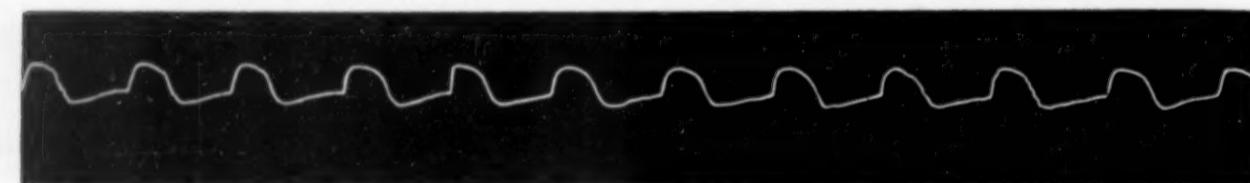


Fig. 7.

Verhältnismässig selten ist der in der folgenden Figur 8 dargestellte Fall, dass die bei starkem Strom gezeichnete obere horizontale Linie in ihrer Einfachheit erhalten bleibt, während die



Fig. 8.

untere Linie ganz verschwunden ist, so dass der Abfall des Stromes unmittelbar wieder in den plötzlichen Anstieg übergeht.

Zeigt der Strom weder im Maximum noch im Minimum Neigung

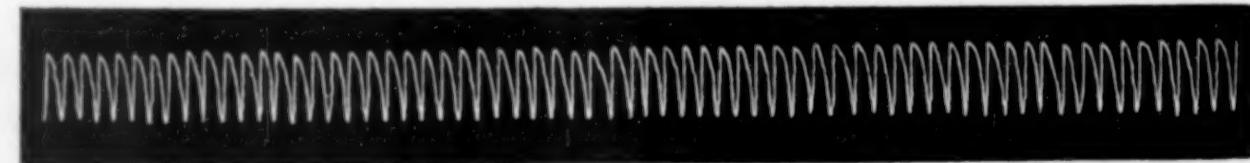


Fig. 9.

zur Konstanz, so stoßen die aufsteigenden und die abfallenden Äste der Kurve oben und unten im spitzen Winkel zusammen, wie es Figur 9 zeigt, wobei aber stets der senkrechte Anfang des plötz-

lichen Anstieges und die Neigung zur Abrundung am Ende des Abfalles erhalten bleibt. Ein Bindeglied zwischen Kurve 6 und 9 bildet die Kurve 10, bei welcher sich eine Andeutung der Konstanz des schwachen Stromes zeigt. Diese Kurve zeigt deshalb oben

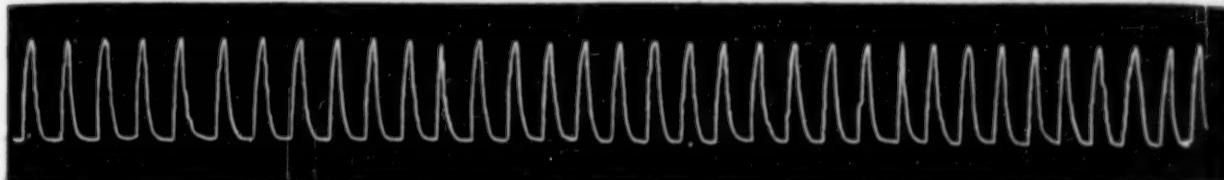


Fig. 10.

scharfe Spitzen, unten jedoch abgerundete Formen. Genau das Umgekehrte findet sich weiter unten bei dem Anfang der Kurve Figur 11. Diese Ausbildung, bei welcher sich die Kurve im Maximum der Stromstärke abrundet, im Minimum aber eine scharfe Spitze bildet, kommt jedoch verhältnismäsig nur selten vor.

Keine der bisher besprochenen einfachen Formen erhält sich nun etwa während der ganzen Elektrolyse einer Lösung unverändert, vielmehr kommt die allmähliche Veränderung des Elektrolyten auch in der allmählichen Änderung der Kurvenelemente zum Ausdruck. Sehr schön erkennt man das an nachstehender Figur 11, die er-

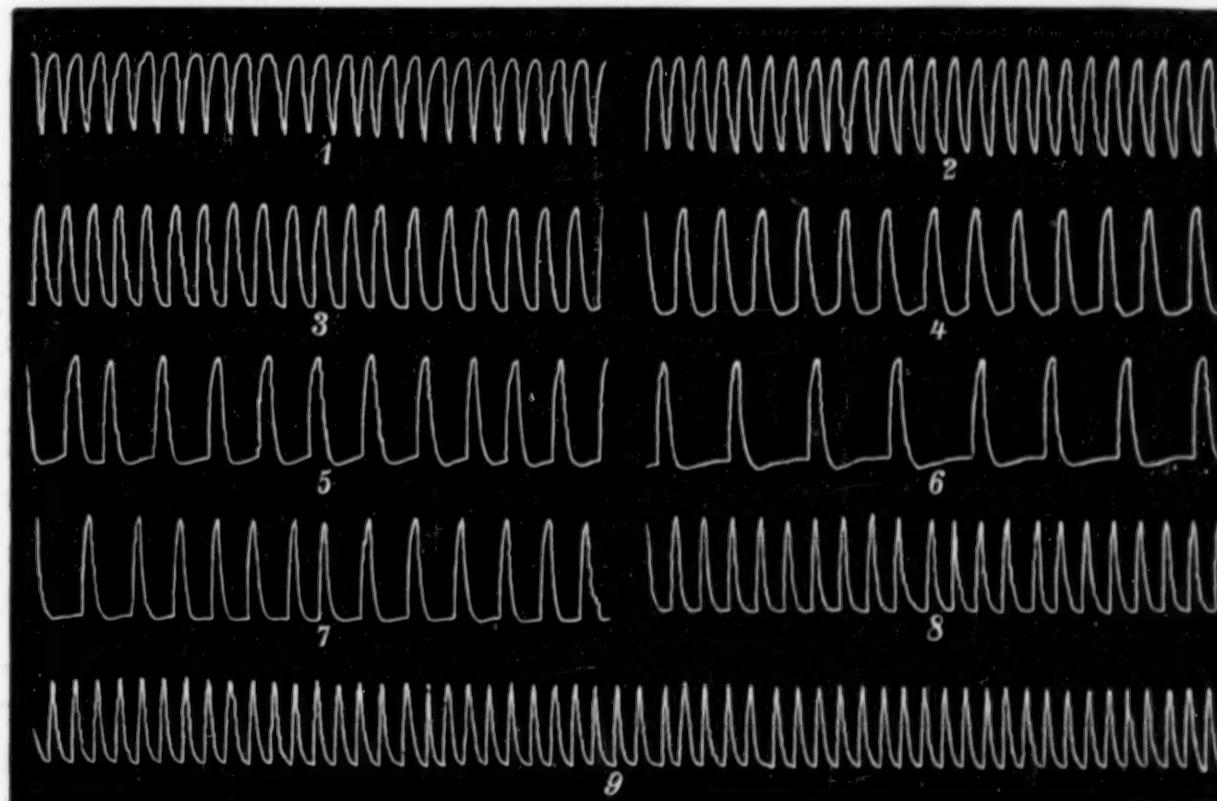


Fig. 11.

halten wurde als eine zweifach molare Monosulfidlösung bei Zimmertemperatur elektrolysiert wurde, wobei das Ampèremeter zwischen 2.05 und 2.80, das Voltmeter zwischen 1.5 und 3.1 schwankte.

Um Raum und Kosten zu sparen, sind hier (wie auch bei den anderen ausführlichen mitgeteilten Kurven) nur einzelne (hier 9) Ausschnitte mitgeteilt worden, die genügend aneinander schließen, um die allmählichen Übergänge der einzelnen Kurvenelemente ineinander erkennen zu lassen.

Das sich unter Umständen das Aussehen der die Kurve zusammensetzenden Elemente auch recht schnell ändern kann, zeigt

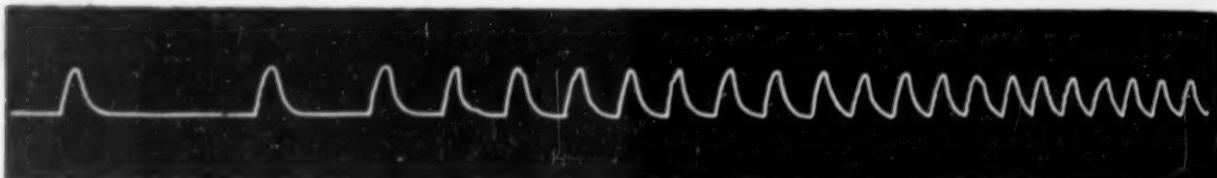


Fig. 12.

die Figur 12, welche bei der Elektrolyse von normalem Natrium-monosulfid erhalten wurde.

Sehr viel häufiger nun als diese aus lauter einfachen, sich stetig fortentwickelnden Elementen zusammengesetzten Kurven sind solche, bei welchen verschieden gestaltete Elemente mehr oder weniger regelmäßig abwechseln, so dass die ganze Kurve in einzelne kompliziertere Elemente höherer Ordnung gegliedert erscheint. Oft treten diese komplizierteren Teilstücke sofort auf, sobald die Schwingungen überhaupt beginnen, oft aber entwickeln sie sich erst allmählich aus den schon bekannten einfachen Elementen und stets gehen sie vor dem Ersterben in solche über.

Die nachstehende Figur 13 gibt ein gutes Beispiel für Entstehen und Verschwinden zusammengesetzter Kurvenelemente. Die Kurve, aus welcher wieder Teile herausgeschnitten sind, zeigt zuerst eine einfache Form, wie sie etwa aus Figur 5 durch Verschwinden der horizontalen Linien entstehen würde. In der zweiten Zeile schieben sich zwischen je zwei solcher Elemente andere sehr viel kleinerer Amplitude ein, Hügel am Fusse von Bergen. Zunächst liegen mehrmals je drei Berge zwischen zwei Hügeln, dann werden letztere häufiger, so dass sie nur durch je zwei Berge getrennt werden, ein Verhältnis, das sich durch die ganze dritte Zeile erhält, dann wechselt mehrmals Berg und Hügel regelmäßig ab, bald aber schieben sich je zwei Hügel zwischen je zwei Berge, und schnell werden die Berge so selten, dass sie durch Gruppen von je 4, 7 und 16 Hügeln getrennt sind, und schliesslich sind sie ganz verschwunden. Zu beachten bleibt, dass die Hügel, in welche die Kurve sich verliert, keineswegs gleich oder regellos sind, dass sie vielmehr ganz regelmäßig abwechselnd kleiner und grösser sind. Diese schöne

Kurve wurde übrigens erhalten bei der Elektrolyse von $\frac{1}{2}$ molarer Monosulfidlösung bei 21—25°; 0.47—0.80 Ampère; 2.5—1.4 Volt.



Fig. 13.

Ganz andere sich entwickelnde und wieder verschwindende zusammengesetzte Kurvenelemente zeigt die nachstehende Figur 14, die bei der Elektrolyse von $\frac{1}{2}$ molarer Monosulfidlösung bei 65° erhalten wurde. Diese Kurve ist ein geradezu klassisches Beispiel dafür, mit welcher mathematischen Genauigkeit die einzelnen Elemente der zusammengesetzten Figuren sich immer wieder ausbilden. Es mag hier übrigens bemerkt werden, dass die zittrigen Unregelmässigkeiten in der Kurve, ebenso wie vereinzelte stärkere Störungen, ihren Grund in der Unvollkommenheit der Fortbewegung des Papierstreifens haben.

Die Kurve setzt sich von vorn herein, wie Zeile 1 zeigt, zusammen aus Wellen sehr verschiedener Höhe, die Unregelmässigkeit ist nur eine scheinbare, denn nähere Betrachtung ergibt zahlreiche strenge Gesetzmässigkeiten. Zunächst wechseln hohe und niedrige

Wellen regelmässig, jedoch hinter der dritten und sechsten hohen Welle folgen zwei niedrige, von welchen immer die erste bedeutend niedriger ist, als die zweite. Die hohen Wellen sind weder gleich hoch, noch gleich gestaltet, vielmehr sind die 1., die 4. und die 7. die höchsten und spitzesten, Nr. 2, 5 und 8 sind niedriger und stumpfer, Nr. 3, 6 (und 9) sind noch niedriger und ge-

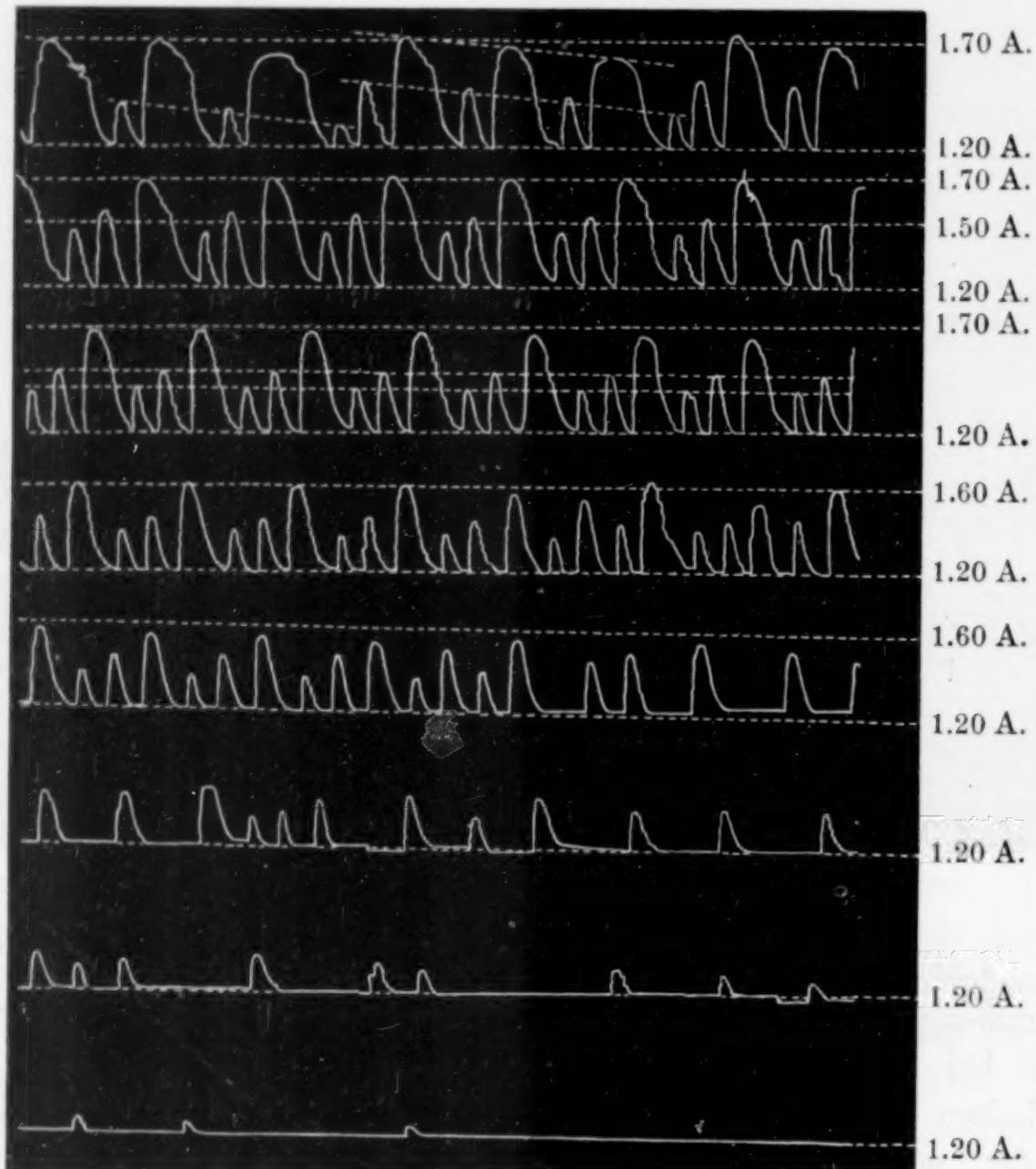


Fig. 14.

rundeter. Analoges gilt von den kleinen Wellen, von welchen je vier eine Periode mit fallender Amplitude bilden. Die eingezeichneten punktierten Linien zeigen, dass der Strom im Minimum immer sehr genau 1.20 Ampère beträgt, während die Maxima der homologen höchsten Wellen 1, 4 und 7 auf der Ordinate 1.70 Ampère liegen. Die schrägen Linien verbinden die Scheitel, der zu je einer Gruppe gehörenden hohen und niederen Wellen; sie zeigen, wie regelmässig die Wellen der einzelnen Gruppen abfallen.

In einer späteren Entwickelungsform der Kurve, der Zeile 2 entnommen ist, sind die Gruppen aus je drei grossen und vier kleinen Wellen verschwunden, der erste Teil dieser Gruppe, die kleinste, mittlere und grosse Welle, ist allein übrig geblieben, er setzt jetzt die ganze Kurve allein zusammen. Die Maxima der grossen Wellen fallen mit grösster Regelmässigkeit in die Ordinate 1.70 Ampère, die mittleren Wellen fallen mit grösster Regelmässigkeit von 1.55 zu 1.50 Ampère ab, und ebenso regelmässig fallen die kleinsten Wellen. Noch präziser erkennt man die Regelmässigkeit des Abfalles der mittleren und kleinen Wellen in Zeile 3, wo gerade Linien genau durch die Gipfelpunkte homologer Wellen gehen. Die Wellentäler liegen in Zeile 2 auf der Abszisse 1.20 Ampère, jedoch bemerkt man bei genauem Zusehen sofort, dass das erste Tal hinter den hohen Wellen stets etwas höher liegt, als das zweite und dritte, eine Eigentümlichkeit, die auch in Zeile 3 noch deutlich ist, in Zeile 4 noch eben wahrnehmbar, in Zeile 5 aber verschwunden ist. In Zeile 3 zeigt sich, wie die hohen Wellenberge mehr und mehr hinter 1.70 Ampère zurückbleiben, in Zeile 4 sind sie auf 1.60 Ampère zurückgegangen, es treten schon Unregelmässigkeiten in der Gruppenbildung auf, die Wellen werden immer niedriger, unregelmässiger und seltener, bis sie in Zeile 8 ganz verschwinden: die Elektrode bleibt dauernd mit einer gleichmässigen Schicht Schwefel bedeckt.

Dass auch Wellen ganz verschiedener Höhe und ganz verschiedenen Charakters eine Kurve zusammensetzen können, zeigt Figur 15, bei welcher je zwei der hohen Wellen paarweise genähert

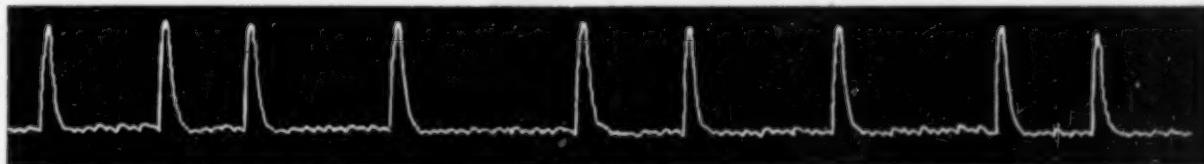


Fig. 15.

sind, während diese Paare durch je eine vereinzelt hohe Welle getrennt werden. Auch das Gekritzeln der kleinen Wellen lässt Gesetzmässigkeit erkennen, die in anderen Fällen allerdings besser hervortreten.

Eine sehr charakteristische, in Figur 16 wiedergegebene Kurve wurde erhalten, als $\frac{1}{2}$ molare Natriumdisulfidlösung bei 40° elektrolysiert wurde, wobei die Messinstrumente zwischen 0.43 und 0.66 Ampère und 2.65 und 1.5 Volt pendelten. Die Kurve setzt sich aus horizontalen Linien und Gruppen von sägezahnartigen Wellen zu-

sammen. Zu bemerken ist, dass die Täler der Wellen auf einem beträchtlich höheren Niveau liegen, als die horizontalen Linien. Die Zahl der unmittelbar aufeinander folgenden Wellen ist eine ge-



Fig. 16.

setzmässig veränderliche, denn die Zahl steigt zunächst schnell, um dann langsam wieder zu fallen:

$$\begin{aligned} & 4 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 3 \\ & 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1. \end{aligned}$$

Die nähere Betrachtung zeigt auch hier wieder Gesetzmässigkeiten innerhalb der einzelnen Gruppen; z. B. ist der erste Zahn jeder Gruppe niedriger, die Periode wird innerhalb der Gruppe allmählich grösser, der Übergang von jeder Gruppe zum sich anschliessenden horizontalen Strich erfolgt durch eine flache, absteigende Welle usw.

Eine sehr charakteristische, ziemlich oft wiederkehrende Kurvenform ist in Figur 17 wiedergegeben. Sie wurde bei der

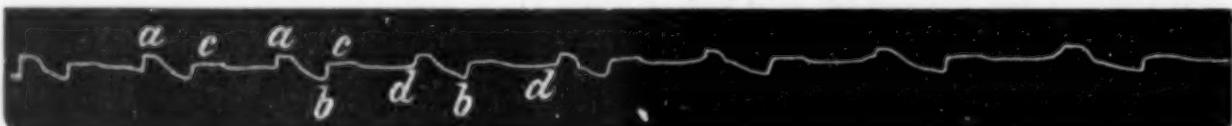


Fig. 17.

Elektrolyse von $\frac{1}{2}$ molarer Monosulfidlösung bei 50° erhalten. Die Kurve erscheint gewissermaßen aus Doppelwellen zusammengesetzt, nach oben gerichtete Wellen *a* und nach unten gerichtete *b*. Die Meßapparate zeigten sehr regelmässig bei den Punkten *a*, *b*, *c* und *d* die folgenden Stromstärken und Spannungen:

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1.82	1.48	1.70	1.65	1.82	1.48	1.70	1.65
2.3	3.3	2.65	3.0	2.3	3.3	2.65	3.0

Ampère;
Volt.

Aufer den vorgeführten Kurvenbildern ließen sich nun noch viele andere nicht minder interessante und gesetzmässig gestaltete vorführen, jedoch verbietet sich das im Hinblick auf den zur Verfügung stehenden Raum. Es soll deshalb jetzt auf den Einfluss der Versuchsbedingungen auf das Zustandekommen der Schwingungen und ihre Gestaltung eingegangen werden.

III. Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Kurven.

Am Anfang vorliegender Arbeit ist gezeigt worden, dass die Periodizität der behandelten Erscheinungen auf Vorgänge zurückzuführen ist, die sich an der Berührungsstelle von Anode und Elektrode abspielen. Diese beiden Faktoren können demnach Einfluss auf das Zustandekommen dieser Erscheinungen haben. Es zeigte sich aber auch alsbald, dass die Spannung und die damit zusammenhängende Stromdichte eine sehr wesentliche Rolle spielten.

Was nun zunächst den Einfluss der Spannung anbelangt, so muss letztere im allgemeinen eine ganz bestimmte Grösse haben, damit unter sonst gegebenen Verhältnissen Schwingungen überhaupt auftreten können; denn ist die Spannung (und damit die Stromdichte) kleiner, so gelangt die eine Schwingung hervorruhende Schwefelschicht gar nicht zur Abscheidung. Ist aber die Spannung (und damit die Stromdichte) andererseits zu gross, so bleibt die sofort erscheinende Schwefelschicht umgekehrt dauernd bestehen, an die einmalige Stromänderung schliesen sich deshalb weitere, verschieden gerichtete ebenfalls nicht an. Elektrolysiert man mit steigender Spannung, so findet man, dass je nach den Arbeitsbedingungen die Schwingungen einsetzen bei 1.25 bis 2.6 Volt. Welche Spannung die kritische ist, hängt in erster Linie ab vom Elektrolyten, dessen chemische Zusammensetzung, Konzentration, Temperatur und Bewegungszustand von grösstem Einfluss sind.

In Lösungen von primärem Natriumsulfid NaHS treten Schwingungen überhaupt nicht auf. Es erklärt sich dies daraus, dass solche Lösungen zwar sofort beim Schließen des Stromes Schwefel abscheiden, dass aber in ihnen die Konzentrationen der schwefellösenden Sulfidionen $\text{S}^{\prime\prime}$ so klein ist, dass auch bei kleinster Stromstärke und hoher Temperatur der Schwefel nicht wieder zum Verschwinden kommt. Aus demselben Grunde geben Polysulfidlösungen Na_2S_n mit höherem Schwefelgehalt, wo n gleich 3 oder gröfser ist, keine anhaltenden und ausgeprägten Schwingungen. Umgekehrt ist bei den Monosulfidlösungen Na_2S die Lösefähigkeit für Schwefel so gross, dass bei den für die Ausbildung der Schwingungen günstigen Stromdichten Schwefel gar nicht zur Ausscheidung gelangt, so dass auch hier die Schwingungen ausbleiben. Letztere treten erst auf, wenn die Elektrolyse einige Zeit angedauert hat. Es erklärt sich dies leicht durch die Veränderungen, welche die Elektrolyse im Elektrolyten hervorruft. An der Anode überwiegt anfangs die Reaktion $2\text{S}^{\prime\prime} \rightarrow \text{S}_2$, der Schwefel wird seinem Äquivalentgewicht entsprechend aus Monosulfidionen in Freiheit gesetzt und sofort von den im Überschuss vorhandenen Monosulfidionen unter Bildung von Polysulfidionen in Lösung behalten. Haben sich infolge dieses Vorganges die Polysulfidionen an der Anode angereichert, während Monosulfidionen in entsprechender Menge verschwunden sind, so wird die Schwefelbildung bei konstant bleibender Stromdichte durch Zersetzung von Polysulfidionen immer wachsend vermehrt, während sich die Lösungsgeschwindigkeit immer fallend vermindert. Deshalb tritt bei einem bestimmten Zeitpunkt freibleibender Schwefel als Überzug der Anode auf. Es ist in einer Anzahl von Fällen durch die Analyse ermittelt worden, welche Zusammensetzung die Lösung etwa hat, wenn die erste Abscheidung freien Schwefels und damit die erste Schwingung auftritt. Bei der Analyse wurde vernachlässigt, dass neben der oben angeführten Hauptreaktion auch noch andere Reaktionen in untergeordnetem Betrage nebenherlaufen, es genügte, lediglich durch Titration mit Jod zu ermitteln, wieviel Sulfid in Disulfid verwandelt worden war, zu dem Zeitpunkte, wo die Schwingungen einsetzten. Zu jedem der Versuche wurden 10 ccm $\frac{1}{2}$ mol.-norm. Natriummonosulfidlösung bei 60°C . mit den angegebenen Stromstärken der Elektrolyse unterworfen. In der folgenden Zusammenstellung enthalten die erste und die zweite Spalte Spannung und Stromstärke, welche bei den einzelnen Versuchen zur Anwendung gelangten; die dritte Spalte gibt an, wie viel Sekunden nach Strom-

schluss das Ampéremeter die erste Schwingung anzeigte, die vierte Spalte gibt an, wieviel Jod in Prozenten die Lösung jetzt weniger verbrauchte, als vor Beginn der Elektrolyse, oder, mit anderen Worten, wieviel Prozent der Monosulfidionen S'' in Disulfidionen S_2'' übergegangen waren, wobei Nebenreaktionen (Bildung von Thiosulfat usw.) nicht berücksichtigt sind. Die letzte Spalte endlich führt auf, wieviel Prozent der Monosulfidionen durch die aufgewandte Stromenergie hätte entladen werden können.

Nr.	Volt	Amp.	Sek.	Verlust an S''	
				gef. %	ber. %
1	1.5	0.50	270	6.7	14.0
2	1.5	0.52	280	6.9	15.1
3	2.2	1.09	90	6.7	10.2
4	2.2	1.10	95	6.9	10.8
5	2.4	1.65	90	8.9	15.4
6	2.4	1.68	78	8.2	13.6

An den Resultaten fällt zunächst auf, dass weit weniger Schwefelionen verschwanden, also auch weit weniger Polysulfidionen gebildet sind, als sich berechnet. Der Grund liegt darin, dass das Polysulfid an der Kathode immer wieder in Monosulfid zurückverwandelt ist. Da Strömungen usw. von Versuch zu Versuch verschieden sind — das entstandene Polysulfid sinkt in dicken, gelben Schlieren zunächst zu Boden — so ist das Verhältnis von gefundenem und berechnetem Polysulfid naturgemäß ein etwas schwankendes. Aber doch zeigt obige Zahenzusammenstellung deutliche Gesetzmäßigkeiten: erst wenn rund 7 bis 8 % des Sulfids in Polysulfid übergegangen sind, beginnen die Schwingungen, deshalb treten sie unter sonst gleichen Umständen um so später auf, je schwächer der elektrolysierende Strom ist. Analog bilden sich die Schwingungen um so später aus, je konzentrierter die Lösungen sind. Auch üben Gestalt, Gröfse und Lage der Elektroden in diesem Sinne leicht zu verstehende Einflüsse aus.

Wie aus vorstehendem zu erwarten, treten bei richtig gewählter Stromstärke die Schwingungen sofort bei Stromschluss auf, wenn die Lösungen von vornherein die erforderliche Menge Polysulfid enthalten. So gibt z. B. die Disulfidlösung Na_2S_2 ohne weiteres schöne Kurven. Diese Kurven zeigen jedoch einen anderen Charakter, als die Kurven, welche nach einiger Zeit im Monosulfid auftreten.

Im allgemeinen sind sie einfacher gebaut und in ihrem weiteren Verlaufe weniger veränderlich, als die Kurven aus Monosulfidlösung — eine zu verstehende Tatsache.

Überschreitet der relative Schwefelgehalt der Lösung gleich anfangs eine gewisse Grenze, oder ist infolge anhaltender Elektrolyse diese Grenze überschritten worden, indem sich auf Kosten des Sulfids immer mehr Polysulfid bildete, so lassen sich ausgeprägte Schwingungen nicht mehr hervorrufen. Deshalb ist die Zeit, während welcher Schwingungen auftreten, unter sonst gleichen Verhältnissen abhängig vom Volum der der Elektrolyse unterworfenen Lösung. So schwang das Ampèremeter, als 30 resp. 10 ccm halbmolares Monosulfid bei 75° elektrolysiert wurden, 2 Stunden resp. 33 Minuten lang, während ohne Rückbildung an der Kathode schon nach 24 resp. 8 Minuten aller Schwefel hätte gefällt sein müssen.

Ist eine gegebene Menge Sulfidlösung längere Zeit unter Bedingungen elektrolysiert worden, welche ausgeprägte Schwingungen

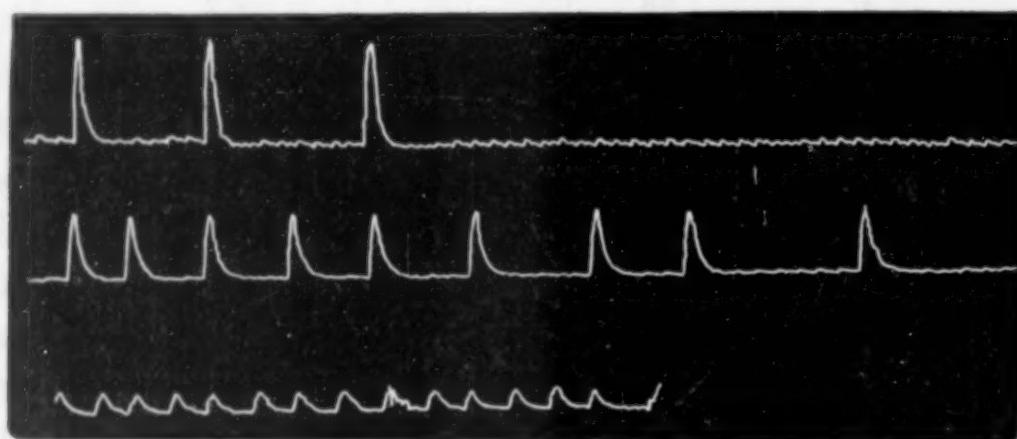
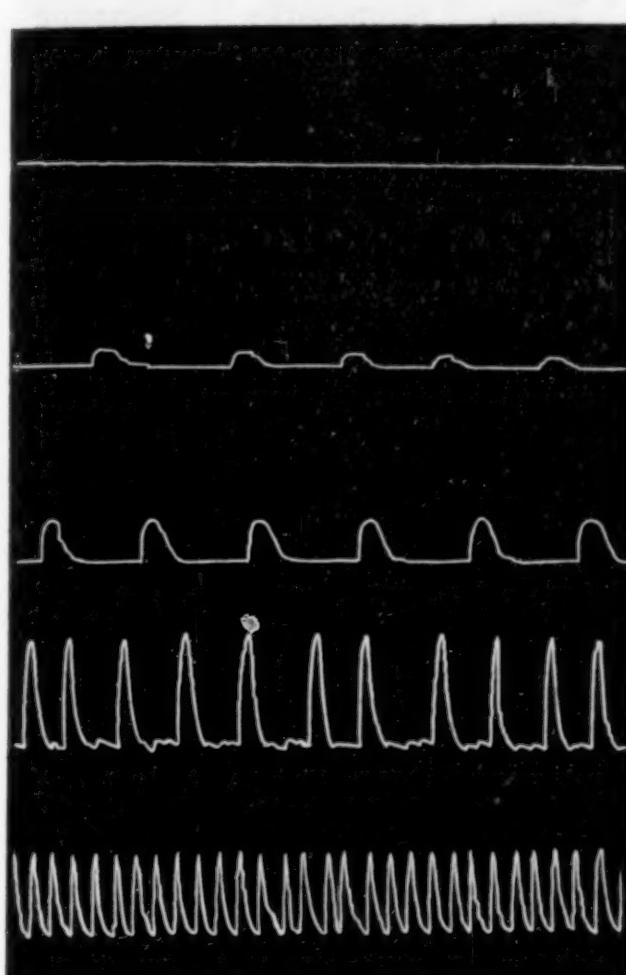


Fig. 18.

zustande kommen lassen, so wird die Periode immer länger und schliefslich hören die Schwingungen nach einiger Zeit ganz auf, indem das Ampèremeter dauernd auf der unteren Grenze seiner Amplitude stehen bleibt; die Schwefelschicht löst sich nicht mehr. Die erste Zeile der Figur 18, welche der letzte Teil der in Figur 15 dargestellten Kurve ist, zeigt ein solches „Einschlafen“ der Schwingungen, dass auch in Figur 1, 14 und 16 hervortritt. Im vorliegenden Falle wurde nun die Spannung und damit die Stromdichte etwas verringert, und sofort traten wieder Schwingungen auf, von welchen ein Teil in der Zeile 2 der Figur 18 dargestellt ist. Die Perioden sind anfangs viel kürzer, werden aber rasch größer, die Amplitude ist beträchtlich kleiner, die ganz kleinen Nebenschwingungen sind nur noch sehr undeutlich, die Schwingungen schlafen sehr bald wieder ein. Aber eine nochmalige Spannungs-

erniedrigung ruft neue Schwingungen kurzer Periode und kleiner Amplitude hervor, die in der dritten Zeile der Figur 18 dargestellt sind. Dieses Spiel lässt sich öfter wiederholen, aber die Schwingungen werden immer kürzer, kleiner und undeutlicher.

Aber nicht nur das Verhältnis von Polysulfid zu Sulfid in der Lösung ist von ausschlaggebendem Einfluss auf die Ausbildung von Schwingungen und ihren Charakter, sondern auch die Konzentration des in Lösung vorhandenen Sulfids. Die in Figur 19 dargestellte



Konzentr.	Stromstärke	Spannung
$\frac{1}{8}$ n.	0.2 A.	1.5 V.
$\frac{1}{4}$ n.	0.23—0.35 A.	2.8—1.5 V.
$\frac{1}{2}$ n.	0.45—0.7 A.	2.7—1.5 V.
1 n.	1.9—2.8 A.	3.2—1.5 V.
2 n.	2.1—2.8 A.	3.1—1.5 V.

Fig. 19.

Reihe, erhalten durch Elektrolyse von Natriummonosulfidlösung verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur mit unveränderten Elektroden, zeigt dies sehr schlagend. In der der $\frac{1}{8}$ molaren Lösung gelang es überhaupt nicht, Schwingungen hervorzurufen. Bei langsam steigender Stromdichte erschien bei etwa 0.2 Ampère und 1.5 Volt eine zusammenhängende Schwefelschicht, die aber unverändert bestehen blieb; bei Verringerung der Stromdichte verschwand sie dauernd.

Die $\frac{1}{4}$ molare Lösung gab die in Zeile 2 wiedergegebenen Schwingungen kleiner Amplitude, welche auftraten, als das Ampèremeter 0.35 und das Voltmeter 1.5 zeigte. Die $\frac{1}{2}$ molare Lösung begann bei

derselben Spannung und 0.7 Ampère zu schwingen, die Amplitude ist beträchtlich grösser, die Periode etwas verkürzt. Auch die 1 molare Lösung setzt mit den Schwingungen bei 1.5 Volt ein, jedoch mit der Stromstärke 2.8 Ampère. Die Amplitude ist dementsprechend sehr gross, die Periode nur etwa halb so lang, als bei der vorhergehenden Kurve, auch machen sich kleine Unterschwingungen bemerkbar. Wird schliesslich die Lösung sehr konzentriert, zweifach molar, verwendet, so beginnt das Schwingen bei derselben Spannung

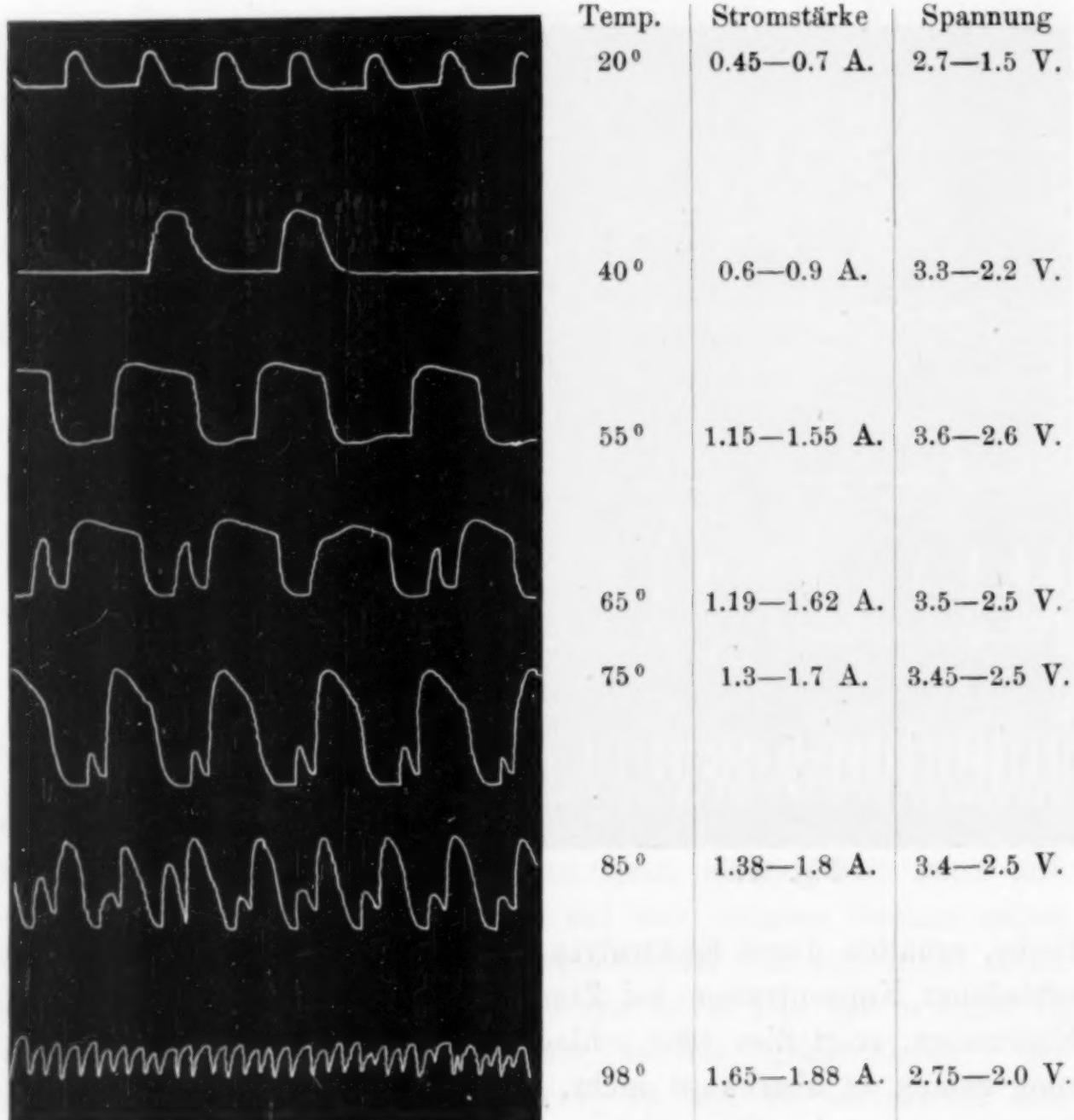


Fig. 20.

und Stromstärke, die Schwingungen erfolgen sehr schnell, etwa 8 in der Minute, die Amplitude ist wieder etwas kleiner geworden. Diese Beschleunigung der Schwingungen ist für hohe Konzentrationen charakteristisch.

Von nicht minder grossem Einflusse auf die Ausbildung der

Schwingungen ist die Versuchstemperatur. In Figur 20 ist dieser Einfluss dargestellt, und zwar wurden die Kurven bei Einhaltung der beigeschriebenen Temperaturen durch Elektrolyse einer $\frac{1}{2}$ molaren Natriummonosulfidlösung erhalten. Ein flüchtiger Blick auf die nach steigender Temperatur geordneten Kurvenbilder zeigt, daß steigende Temperatur in gewissem Sinne wie zunehmende Konzentration wirkt. Je höher die Temperatur, desto größer muß die Stromdichte sein, um die Schwingungen hervorzurufen; die Amplitude wächst zunächst mit der Temperatur, zuletzt aber nimmt sie wieder ab. Auch die kritische Spannung wächst zunächst, bei der heißesten, bestleitenden Lösung aber ist sie wieder gefallen.

Bei 20° und 40° ist das Kurvenelement sehr einfach, bei 55° beginnt sich eine Nebenwelle von der Hauptwelle anzudeuten, die Hauptwelle bekommt oben eckige Gestalt; bei 65° ist die Nebenwelle ausgebildet, in einem Falle mit der Hauptwelle verschmolzen, aber doch durch eine Ausbiegung angedeutet. Die nächsten Zeilen, zeigen interessante, regelmäßige Fortentwicklung des Kurvenbildes, die Schwingungen werden immer schneller.

Wie oben angegeben ist, kann man Schwingungen, die bei konstanter Spannung und Temperatur eingeschlafen sind, durch Verringerung der Spannung wieder beleben. Wie sich aus vorstehendem ergibt, können eingeschlafene Schwingungen auch durch Temperatursteigerung wieder hervorgerufen werden. Aber noch ein anderes Mittel wirkt im nämlichen Sinne, nämlich Bewegung des Elektrolyten. Sind bei einer Elektrolyse die Schwingungen eingetreten und in ruhigem Fortgange, so bewirkt kräftiges Umrühren des Elektrolyten mit dem Glasstäbe, daß die Schwingungen sofort aufhören, während die Stromstärke stark ansteigt. Aber trotz der gesteigerten Stromstärke erscheint kein Schwefel an der Anode, die durch das Rühren reichlich zugeführten Sulfidionen genügen, den Schwefel trotz der beschleunigten Infreiheitsetzung in Lösung zu halten, die Strömung aber führt die entstandenen Polysulfidionen schnell von der Anode fort. Sobald das Rühren aufhört, fällt die Stromstärke wieder rasch ab und die Schwingungen bilden sich durch einige Übergangsformen hindurch wieder in der vorhergehenden Form aus. In Figur 21 ist der Einfluß zweimaligen, kurzen Rührrens zur Darstellung gebracht.

Von tiefgreifendstem Einfluß auf die Ausbildung der Schwingungen sind nun die Elektroden, deren Ausdehnung, Anordnung und Oberflächenbeschaffenheit von Bedeutung sind. Diese Einflüsse sind so

mannigfaltig und unübersehbar, dass man bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Elektrolyten nur dann Resultate bekommt, wenn man peinlich darauf achtet, dass sich bezüglich der Elektroden nicht das geringste ändert; denn einmal gestörte Verhältnisse lassen sich nie mit genügender Annäherung wieder herstellen.

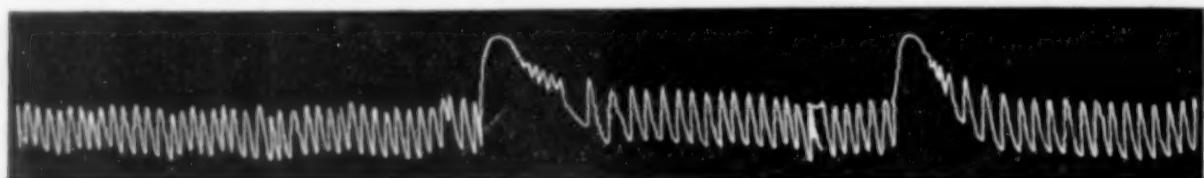


Fig. 21.

Wie leicht erklärlich, geben Anoden sehr kleiner Ausdehnung überhaupt keine aufzeichbaren Schwingungen, da Periode und Amplitude äußerst klein werden. Wie ebenfalls leicht zu verstehen, ist es von Bedeutung, ob die Anode vertikal steht, oder horizontal liegt, ob in letzterem Falle die obere oder untere Seite der Kathode zugekehrt ist. Für die meisten Versuche erwiesen sich konzentrisch angeordnete Zylinder aus Platinblech als Elektroden besonders geeignet, und zwar wählt man den äusseren, grösseren Zylinder als Anode. Der Einfluss der gegenseitigen Stellung der Elektroden ist nicht eingehend untersucht worden, es unterliegt nach den gemachten Beobachtungen jedoch keinem Zweifel, dass hier interessante Beziehungen gefunden werden könnten.

Augenfällig ist der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Platinelektroden. Mit ganz neuen, polierten Blechen gelingt es

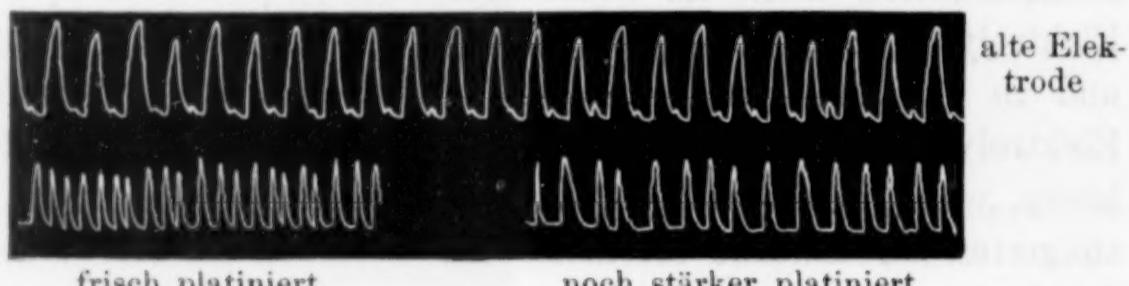


Fig. 22.

überhaupt kaum, Schwingungen zu erhalten. Die schönsten Schwingungen ergab eine Elektrode aus altem, rauhem Blech. In Figur 22 ist der Einfluss einer Oberflächenänderung erkennbar: das Platinieren hat die Nebenschwingungen zum Verschwinden gebracht.

Besonders lehrreich erscheinen weiter die Versuche mit zusammengesetzten Anoden, die in Fig. 23 dargestellt sind.

Es sind hier vier Gruppen von je drei zusammengehörenden Kurven wiedergegeben. Bei den Versuchen standen immer je zwei

Anoden der Kathode gegenüber, und zwar wurde jede erste Kurve jeder Gruppe erhalten, als nur je eine der beiden Anoden in den Stromkreis eingeschaltet war; jede zweite Kurve jeder Gruppe resultierte, als nur je die andere der beiden Anoden in Benutzung war;

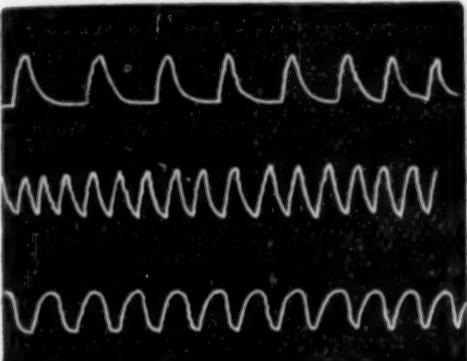
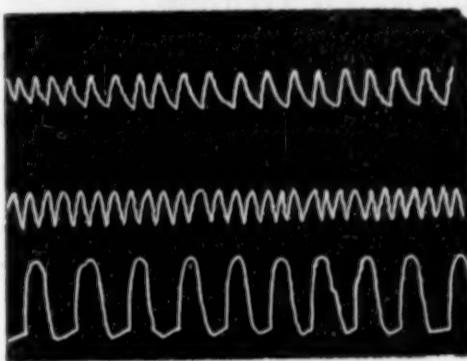
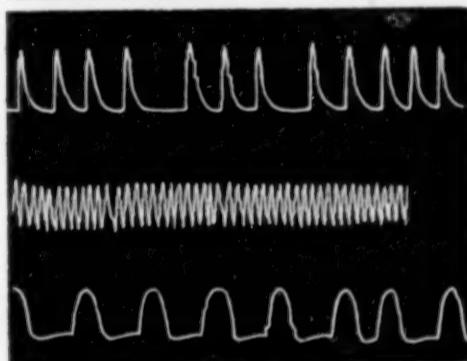
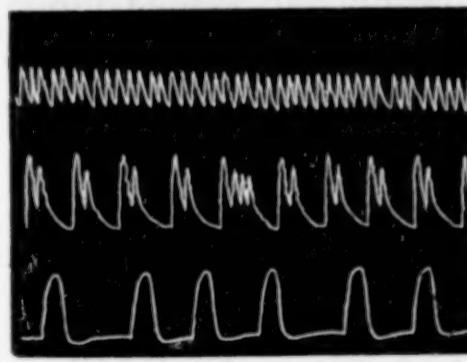
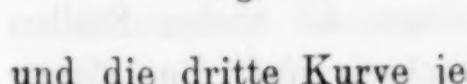
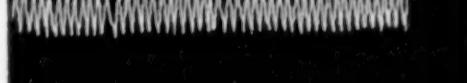
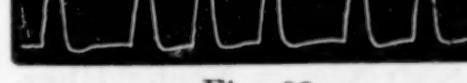
Elektrode	Ampère	Volt
	1.32—1.8	3.5—2.0
	1.35—1.85	3.2—2.0
	1.65—2.07	2.6—1.65
	1.35—1.8	3.5—2.0
	1.35—1.8	3.3—2.0
	2.1—2.48	2.65—1.5
	1.9—2.5	3.6—2.0
	1.9—2.6	3.5—2.2
	2.3—2.47	2.4—1.3
	1.9—2.5	3.3—2.0
	1.8—2.3—2.0 2.2—1.8	3.5—2.0—3.1 2.7—3.5
	2.1—2.47	2.5—1.3

Fig. 23.

und die dritte Kurve jeder Gruppe schliefslich kam durch gleichzeitige Betätigung beider Anoden zustande. Die Versuche wurden mit einfach molarer Natriummonosulfidlösung angestellt, und zwar nacheinander mit derselben Lösung, so dass die Lösung immer

reicher an Polysulfid wurde. Bei Anwendung der einzelnen Elektroden treten die Schwingungen bei 2 Volt Spannung auf, sind aber beide Anoden eingeschaltet, so genügen anfangs 1.65, zuletzt nur noch 1.3 Volt, um Schwingungen hervorzurufen. Diese Verhältnisse sind nach dem Früheren ohne weiteres verständlich.

Die Kurvenbilder selbst erscheinen zunächst regellos. In der ersten Gruppe haben alle drei nahe gleiche Amplitude. In der zweiten Gruppe haben die von den beiden einzelnen Anoden geschriebenen Kurven unter sich gleiche Amplitude, beide Anoden zusammen schreiben eine Kurve doppelt so großer Amplitude. In der dritten Gruppe hat die von beiden Anoden gemeinsam geschriebene Kurve sogar eine kleinere Amplitude, als die Kurve der ersten Anode, und noch anders sind die Verhältnisse der vierten Gruppe.

Was die Form der Kurven anbetrifft, so ist die jeweilig dritte nicht etwa entstanden durch Superposition der ersten und zweiten, wie es der Fall sein würde, wenn beide Anoden unabhängig nebeneinander arbeiteten. Die übrigens außerhalb des Elektrolyten metallisch miteinander verbundenen beiden Anoden arbeiten vielmehr bei gleichzeitiger Einschaltung wie eine ganz neue einheitliche Anode. Ein Blick auf die Kurven lehrt, dass die kombinierte Anode abgerundetere, ruhigere Formen zeichnet, als die einzelnen Elektroden, dass ihre Schwingungen sich durch längere Perioden auszeichnen. Es sind dies für das Verständnis des ganzen Phänomens wichtige Tatsachen, auf die weiterhin noch zurückzukommen sein wird.

IV. Theorie der Periodizität des Vorganges.

Im Gegensatz zur Physik kennt die Chemie nur wenige ihrem Gebiet angehörende periodisch verlaufende Vorgänge, und es ist sogar wahrscheinlich, dass der Grund für die Periodizität dieser Vorgänge in keinem der bekannten Fälle ein eigentlich chemischer ist.

Man kann sich sehr einfache Fälle von Periodizität chemischer Vorgänge denken. Es sei z. B. eine wässrige Lösung bei höherer Temperatur für einen Stoff *A* gesättigt. Bei sehr langsamer Abkühlung möge zunächst Übersättigung eintreten. Nach Überschreitung der Metastabilitätsgrenze erscheinen an vielen Stellen der Lösung Kristalle, die niederfallend wachsen und die Lösung wieder in das Gebiet der Metastabilität bringen. Die Kristalle fallen in eine unter der wässrigen Lösung lagernde Chloroformsschicht, so dass sie ihre Wirkung auf die wässrige Lösung ver-

lieren. Die Kristallisation wird deshalb unterbrochen und setzt erst wieder ein, nachdem durch weitergehende Abkühlung die Metastabilitätsgrenze wieder überschritten ist. Solche periodisch wiederkehrende Kristallisationsphasen lassen sich oft beobachten, auch ohne dass die zu Boden fallenden Kristalle von der Lösung getrennt werden.

Noch „chemischer“, mit scheinbar periodischer Änderung chemischer Reaktionsgeschwindigkeit kann der Vorgang bei konstanter Temperatur folgendermassen verlaufen. In einer Lösung verwandle sich ein leicht löslicher Stoff *A* umkehrbar in den wenig löslichen Stoff *B*. Die Umwandlungsgeschwindigkeit verringert sich in dem Maße, wie sich *B* in der Lösung anreichert. Ist letzteres in der Lösung bis zur Überschreitung der Metastabilitätsgrenze entstanden, so fällt es aus, wodurch seine Bildungsgeschwindigkeit wieder wächst. Die Lösung ist, wie im vorigen Beispiel, durch die niederfallenden Kristalle wieder metastabil gesättigt usw., so dass sich die Bildungsgeschwindigkeit von *B* und seine Kristallisation periodisch ändern.

In den geschilderten Beispielen ist die Periodizität der Erscheinungen gebunden an die Möglichkeit der Übersättigung und an die Möglichkeit der Wiederherstellung der Übersättigung nach ihrer Aufhebung dadurch, dass die die Übersättigung verhindernden Ausscheidungen unwirksam werden. Fast alle in der Literatur beschriebene, periodisch verlaufende chemische Vorgänge dürften auf diesen Grundlagen beruhen. Bei der von uns studierten Periodizität der Sulfidelektrolyse jedoch treten an Stelle der Übersättigung und ihrer Aufhebung andere chemische Vorgänge: an die Stelle der Übersättigung tritt die Aufspeicherung des Schwefels als Polysulfid, und an die Stelle der Aufhebung der Übersättigung durch Kristallisation tritt die Abscheidung des Schwefels durch Zerstörung der ihn in Lösung haltenden Sulfidionen.

Zu Beginn der Elektrolyse ist an der Anode ein Überschuss der Monosulfidanionen S^- vorhanden, der Schwefel wird aus ihnen durch den Strom seinem einfachen Äquivalentgewicht entsprechend in Freiheit gesetzt und von den überschüssig vorhandenen Monosulfidionen in Lösung behalten. In der Berührungszone von Elektrode und Elektrolyt wird die Lösung aber bald an Monosulfidionen verarmen, zumal diese infolge geringerer Elektroaffinität ihre Ladungen leichter abgeben, als die stärkeren Polysulfidionen. Zudem vervielfacht sich schnell die in der Zeiteinheit frei werdende Schwefel-

menge, weil nun auch die Polysulfidanionen immer mehr zur Zersetzung gelangen und jedes derselben das vielfache, z. B. das fünf-fache von der Schwefelmenge liefert, wie ein sich zersetzendes Monosulfidion. Deshalb tritt bald der Moment ein, wo der frei-werdende Schwefel von der Lösung nicht mehr aufgenommen werden kann, sondern ausfällt. Es findet dies aber im allgemeinen nicht an der ganzen Anodenoberfläche auf einmal statt, sondern zunächst nur an einem Punkte, wie man deutlich durch das Auge wahrnehmen kann. Aber fast immer sieht man, dass der erste, an einer Stelle auftretende Schwefelhauch schnell, meist sehr schnell sich über die ganze Anodenfläche, seltener nur über bestimmte (dann selbständig schwingende) Partien der Anode ausbreitet. Dies entspricht dem fast immer plötzlichen, also steilen Abfall der Stromstärkekurven nach erreichtem Maximum. Ist die Anode ganz (resp. der schwingende Teil) mit dem Schwefelanfluge bedeckt, so tritt noch, wie der Augenschein zeigt, eine Verdickung der Abscheidung ein, wodurch der abgerundete Übergang des Stromstärkeabfalles zum Minimum bedingt wird.

Man beobachtet, dass bei den aufeinanderfolgenden Schwingungen die Schwefelabscheidung immer wieder im selben Punkte einsetzt, was ohne Zweifel eine Folge von Ungleichmässigkeiten der Anodenflächenelemente hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit, Stromverteilung usw. ist. Es fragt sich nun, wieso trotz dieser Ungleichmässigkeiten sich die Schwefelabscheidung, nachdem sie an einer Stelle einmal eingesetzt hat, so gleichmässig schnell über die ganze Anodenfläche ausdehnen kann. Die Erklärung hierfür liegt auf der Hand. Sowie sich an einem Punkte der Anode die schützende Schwefeldecke ausbildet, biegen die Stromlinien, welche vorher den nun geschützten Punkt trafen, nach dessen Rand ab, wo nun infolgedessen die Stromlinien eine solche Verdichtung erfahren, dass sofortige Schwefelausscheidung erfolgt, die sich deshalb sehr schnell radial vom Punkte der ersten Ausscheidung über die ganze Anodenseite ausbreitet, welche der Kathode zugekehrt ist. Die Rückseite jedoch bedeckt sich nur an den Rändern, der infolge zu geringer Stromdichte frei bleibende zentrale Hauptteil der Anodenrückseite veranlafst, dass der Strom im Minimum nicht Null wird, obwohl die Schwefelschicht dem Stromdurchgang einen sehr grossen Widerstand entgegengesetzt.

Ganz analog erklärt sich weiter das im allgemeinen noch plötzlichere Verschwinden des Niederschlages, das ein sprung-

weises Emporschnellen der Stromstärke zur Folge hat. Es ist zu bedenken, dass bei ruhendem Elektrolyten — und nur bei solchem lassen sich regelmässige Schwingungen erhalten — nur an der Anodenoberfläche sich die Polysulfidionen auf Kosten der Sulfidionen so stark vermehren, dass Schwefelabscheidung eintritt, während in der Hauptmasse des Elektrolyten das Monosulfid immer im Überschuss bleiben muss, wenn anders überhaupt Schwingungen möglich sein sollen. Die Polysulfidionen werden eben durch den maximalen Strom schneller gebildet, als durch die Diffusion fortgeschafft. Ist nun der Strom durch die Schwefelhaut unterbrochen, so wandern die Schwefel liefernden Polysulfidionen durch Diffusion und Strömung aus der kritischen Zone aus, während die Schwefel verbrauchenden Monosulfidionen einwandern und die isolierende Schwefelhaut zu benagen beginnen. Es tritt ein Moment ein, wo an einer Stelle die Schwefelhaut durchbrochen resp. so dünn sind, dass der Strom wieder einsetzt. Es wäre nicht richtig, anzunehmen, dass dieser wieder einsetzende Strom sofort die dann verschwindende Schwefelschicht wieder erzeugen müfste; denn die Bedingungen sind jetzt andere geworden, als sie in dem Augenblick waren, wo sich die Schwefelhaut bildete. Damals war eine gewisse Schicht des Elektrolyten an der Anode überladen mit Polysulfidionen und verarmt an Monosulfidionen. Die Diffusion hat während der Stromunterbrechung ausgleichend gewirkt, der an dem zuerst freiwerdenden Punkte wieder einsetzende Strom scheidet deshalb nicht sofort wieder Schwefel durch Zersetzung von Polysulfidionen ab, er führt vielmehr die inzwischen durch Diffusion herangekommenen lösenden Monosulfidionen in verstärktem Mafse heran, so dass er auf den Lösungsvorgang geradezu beschleunigend wirkt. Es kann sich deshalb kein stationärer Zustand ausbilden, die Periodizität ist vielmehr eine durchaus verständliche Folge der sich mit den Bedingungen ändernden Stromwirkung.

Es fragt sich weiter, wie neben den Hauptschwingungen grofser Amplitude die Nebenschwingungen kleinerer resp. sehr kleiner Amplitude zustande kommen. Der Augenschein lehrt, dass an diesen Nebenschwingungen nur Teile der Elektrodenfläche beteiligt sind, Teile, welche durch Oberflächenbeschaffenheit, Ausbeulung oder sonstige Lage ausgezeichnet sind. Deshalb verschwinden, wie oben mitgeteilt und durch eine Figur belegt ist, Nebenschwingungen z. B. dadurch, dass Oberflächenverschiedenheiten durch frisches Platinieren beseitigt werden. Besonders häufig ist die Erscheinung, dass an-

fangs stets die ganze Elektrode schwingt, dann treten Nebenschwingungen auf, die immer häufiger werden und schliefslich allein übrig bleiben. Figur 13 bringt diese Entwicklung sehr schön zur Anschauung. Diese Erscheinung hängt augenscheinlich mit der allgemeinen Verarmung des Elektrolyten an den schwefellösenden Monosulfidionen zusammen. Zum Schluss reichen diese Ionen nur noch für kleine besonders begünstigte Stellen zur Auflösung des Schwefels aus. Erniedrigt man aber die schwefelfällende Stromdichte (Figur 18), so treten auch wieder die schon verschwunden gewesenen Hauptschwingungen auf.

Mit der hier geschilderten Periodizität des chemischen Vorganges haben gewisse periodisch wiederkehrende Erscheinungen aus dem Gebiete des Tierlebens eine, wie mir scheint, nicht nur äußerliche Ähnlichkeit. So beobachtet man, dass manche Insektenarten — z. B. die Stachelbeerblattwespe — periodisch häufig bis zur Vernichtung ihrer Nährpflanzen auftreten und dann wieder so selten werden, dass sie sich der Beobachtung durch den Menschen Jahre lang ganz entziehen. Dass hier nicht, wie man oberflächlich meist annimmt, Witterungseinflüsse ausschlaggebend eingreifen, ergibt sich aus der Tatsache, dass diese periodischen Insektenvorkommen einerseits vielfach ganz lokaler Natur sind, die meisten Insekten von kurz anhaltenden, lokalen Witterungserscheinungen aber recht wenig beeinflusst werden. Der Grund für die periodische Häufigkeit ist vielmehr der, dass mit den fraglichen Insekten auch ihre Feinde (Schmarotzer) häufiger werden, nicht aber ihre Futterpflanze. Hat die ansteigende Häufigkeit eine gewisse Grenze überschritten, so tritt ein starker Rückschlag dadurch ein, dass die in gleichmäßig bleibender Menge produzierte Futterpflanze nicht ausreicht, die gerade sich entwickelnde Generation zur Reife zu bringen. Ein oft sehr großer Bruchteil der Generation geht zugrunde, ohne sich fortgepflanzt zu haben. Doch würden die reif gewordenen Individuen bei der im allgemeinen grossen Fruchtbarkeit genügen, auch die nächste Generation in grosser Zahl ins Feld rücken zu lassen — zum weiteren Verderben der Futterpflanze. Aber ein Umstand verhindert dies, ein Umstand, der für den „Haushalt der Natur“ von grösster Bedeutung ist. Die Hochflut der Häufigkeit des Insektes hat auch eine Hochflut seiner sich von ihm nährenden Feinde zur Folge, und zwar bleibt notwendig die Hochflut des Schmarotzers hinter der Hochflut des Wirtes um einen Bruchteil einer Entwicklungsperiode zurück. Folglich wird sich die Hochflut der

Schmarotzer auf die durch Nahrungsmangel schon stark dezimierte Zahl der Wirte stürzen, das Verhältnis Schmarotzer zu Wirt erreicht einen für letzteren geradezu vernichtenden Höhepunkt. Nur verhältnismäßig sehr wenig Exemplare entziehen sich durch besonders glückliche Umstände den zahllosen Feinden, die nun ihrerseits durch Nahrungsmangel, oft auch durch Schmarotzer zweiten Grades, lokal verschwinden. Die Nahrungspflanze wuchert neu empor, das Spiel beginnt von neuem — ein Spiel, das mutatis mutandis bei periodischen Krankheitserscheinungen des Einzelnen und der Völker sich wiederfindet.

Berlin, Chemisches Institut der Universität, Juni 1905.

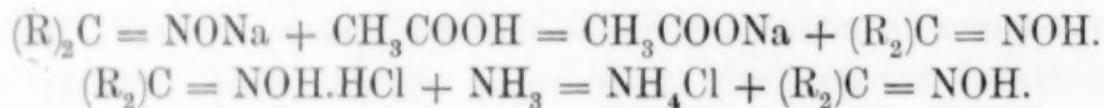
Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1905.

Über komplexe Verbindungen der α -Dioxime.

Von

L. TSCHUGAEFF.

Seitdem die Oxime durch V. MEYERS klassische Untersuchungen bekannt geworden sind, wissen wir, dass diesen eigentümlichen Körpern die Fähigkeit zukommt, sich als sogen. amphoteren Elektrolyte zu verhalten — mit Basen ebensowohl wie mit Säuren elektrolytisch dissoziierbare und zugleich wenig beständige Verbindungen einzugehen. Diese Verbindungen sind in der Regel hydrolytisch spaltbar und werden selbst durch die schwächsten Säuren resp. Basen leicht und vollständig zersetzt, z. B.:



Nun habe ich vor kurzem die Beobachtung gemacht, dass die α -Dioxime sich insofern von allen übrigen Oximen abweichend verhalten, dass sie mit mehreren Schwermetallen der VIII. Gruppe des periodischen Systems, und zwar mit Nickel, Kobalt, Eisen, Platin, Palladium und Kupfer, meistens sehr beständige und allem Anschein nach komplexe Verbindungen bilden.

In dieser Mitteilung soll eine allgemeine Übersicht dieser Verbindungen, welche die weitgehendste Analogie untereinander aufweisen, gegeben werden.

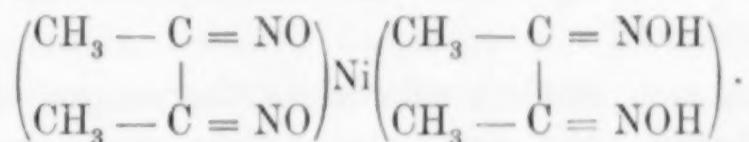
I. Nickelverbindungen.

Als typischer Repräsentant dieser Reihe kann das Ni-Derivat des Dimethylglyoxims betrachtet werden.

Fügt man zu einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Nickelacetat (1 Mol.) eine ebensolche Lösung von Dimethylglyoxim

¹ Mitgeteilt in der Februarsitzung der Russischen physik.-chemischen Gesellschaft (1905). *Sitzungsbericht* 2, 25.

(2 Mol.), so entsteht sofort ein dichter kristallinischer Niederschlag von intensiv charlachroter Farbe. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade läßt man erkalten, filtriert an der Saugpumpe und wäscht mehrmals mit Alkohol aus. Die auf Ton über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ist bereits analysenrein. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



0.1926 g Substanz 0.0494 g NiO.

0.2052 g Substanz 0.1096 g NiSO₄.

0.1491 g Substanz 26.2 ccm N (23°, 750 mm).

C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ Ni.	Ber.: Ni 20.31	N 19.43.
	Gef.: Ni 20.16, 20.26	N 19.54.

Der auf obige Weise dargestellte Körper bildet mikroskopische Nadelchen von hochroter Farbe. Er ist fast vollständig unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin. Beim langsamen Erkalten der heis gesättigten Lösungen wird er in Form langer und dünner Nadelchen mit oberflächlichem Metallglanz erhalten.

Die Lösungen zeigen orangerote Farbe, welche von derjenigen der festen Substanz merklich verschieden ist.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, zeichnet sich jedoch durch die bemerkenswerte Eigenschaft aus, unzersetzt sublimierbar zu sein. Die Sublimation geht von etwa 250° aufwärts, namentlich in luftverdünntem Raume, vonstatten. An den kalten Wänden des Gefäßes beobachtet man bereits nach wenigen Minuten einen roten Anflug von deutlich kristallinischer Beschaffenheit, welcher offenbar aus unveränderter Substanz besteht.

Diese Eigenschaft muß natürlich bei den Analysen (Ni-Bestimmung) berücksichtigt werden, da sonst leicht grosse Substanzverluste stattfinden.

Gegenüber den meisten Reagenzien erwies sich die Dimethylglyoximverbindung als außerordentlich beständig. Alkalische Laugen und Ammoniak, ebenso wie kohlensaure Alkalien und Ammoniumkarbonat, sind ohne Wirkung.

Schwefelwasserstoff wirkt ebenfalls nicht, Schwefelammonium nur verhältnismäßig langsam ein.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der Säuren.

Schwache Säuren, z. B. Essigsäure, wirken kaum ein. Aus Eisessig kann die Dioximverbindung sogar unzersetzt umkristallisiert werden. Stark dissozierte Säuren (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 usw.) wirken zer- setzend, die Reaktion ist jedoch umkehrbar im Sinne der Gleichung:¹



Man kann sich nämlich sehr leicht überzeugen, dass theoretisch berechnete Säuremengen bei weitem nicht ausreichen, um die gesamte vorhandene Dioximverbindung aufzuspalten.

Ein Gegenstück hierzu bildet die Entstehungsweise der komplexen Verbindung durch Wechselwirkung von Dimethylglyoxim mit Nickelsalzen, wobei offenbar freie Säuren auftreten müssen.

Bringt man z. B. Dimethylglyoxim mit Nickelchlorid (in Wasser gelöst) zusammen, so entstehen reichliche Mengen der roten Verbindung. Das vom Niederschlag befreite Filtrat reagiert (mit Methyldorange) stark sauer, ein Zeichen, dass die Gegenwart freier Salzsäure den Vorgang nicht zu hemmen vermag. Setzt man nun der klaren Flüssigkeit einige Tropfen verdünnter Alkalilauge hinzu, so entstehen weitere Mengen der komplexen Verbindung; filtriert man abermals, so entsteht wiederum ein saures Filtrat usw.

Das einzige Reagens, welches die rote Verbindung rasch angreift und vollständig zerstört, ist Cyankalium. Die Reaktion verläuft in wenigen Minuten, namentlich bei Wasserbadwärme, Nickel geht als Kaliumnickelcyanid mit gelber Farbe in Lösung und das freie Dioxim scheidet sich, namentlich nach Ansäuren mit Essigsäure, kristallinisch ab. Aus Alkohol umkristallisiert, konnte es durch den Schmelzpunkt und andere Eigenschaften, u. a. durch die Fähigkeit, von neuem mit Nickelsalzen die charakteristische Komplexverbindung zu geben, leicht identifiziert werden.

Ersetzt man das Dimethylglyoxim mit verschiedenen anderen disubstituierten Glyoximen, so erhält man eine Reihe von Nickelverbindungen, welche mit dem eben beschriebenen Dimethylglyoxim- derivat vollkommene Analogie aufweisen.

Es sind recht beständige, orange- bis braunrot gefärbte Körper, welche in der Regel kristallinisch und unzersetzt flüchtig sind. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind

¹ DH_2 = Dimethylglyoxim.

sie verhältnismässig leicht löslich, dagegen vollkommen unlöslich in Wasser.

Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel: $\text{Ni}(\text{DDH}_2)$, in welcher DH_2 Dioxim bedeutet.

Für diese Verbindungen erlaube ich mir vorläufig die Bezeichnung: **Nickeldioximine** (resp. Nickelglyoximine) vorzuschlagen.

Das Derivat des Methyläthylglyoxims z. B. soll demnach Nickel-methyläthylglyoximin heißen, dasjenige des Benzildioxims soll als Nickel-diphenylglyoxim bezeichnet werden usw.

Diese Bezeichnungsweise lässt sich auch für die weiter beschriebenen analog zusammengesetzten Dioximverbindungen anderer Schwermetalle verwenden, indem man einfach das Wort „Nickel“ durch die Bezeichnung des betreffenden Metalls ersetzt.

Nickelmethyläthylglyoximin

wird durch kurzes Erwärmen von Methyläthylglyoxim mit Nickelacetat in wässrig-alkoholischer Lösung erhalten. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, stellt es ein aus kleinen orangefarbenen Nadelchen bestehendes Kristallpulver vor. Durch langsames Verdunsten kaltgesättigter Benzollösungen lassen sich auch grössere Kristalle von braunroter Farbe und prismatischem Habitus erhalten. Die Substanz schmilzt bei ca. 280° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde ein aus Alkohol umkristallisiertes und über Schwefelsäure getrocknetes Präparat benutzt:

0.1447 g Substanz 0.2017 g CO_2 , 0.0786 g H_2O .

0.1992 g Substanz 0.0986 g NiSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$. Ber.: C 37.86 H 5.72 Ni 18.52.
Gef.: C 38.02 H 6.08 Ni 18.77.

Nickelmethylpropylglyoximin.

Diese Substanz, welche der vorstehenden außerordentlich ähnlich ist, wird, wie jene, durch Digerieren von Nickelacetat mit Methylpropylglyoxim (normal) in wässrig-alkoholischer Lösung erhalten. Nach Umkristallisieren aus Alkohol oder aus Benzol erhält man orangefarbene, oft zu sternförmigen Aggregaten gruppierte Nadelchen und Prismen, welche namentlich bei mikroskopischer Untersuchung schönen rosaroten Oberflächenschimmer aufweisen. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 144° . Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0.1838 g Substanz 0.0398 g NiO.

0.1615 g Substanz 23.5 ccm N (25.5°, 757 mm).

$C_{12}H_{22}N_4O_4Ni$.	Ber.: Ni 17.01	N 16.28.
	Gef.: Ni 17.02	N 16.12.

Das Methylpropylglyoximin ist in vielen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Chloroform, Benzol) noch viel leichter löslich, als die vorstehenden niedrigeren Homologen. Durch diesen Umstand wurde die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung (nach BECKMANScher Gefriermethode in Benzollösung) ermöglicht:

M Ber.: 345 Gef.: 336 ($C = 0.86$, $\Delta = 0.128^\circ$).

Nickelmethylisobutylglyoximin

wird ebenso wie die beiden vorhergehenden Homologen erhalten. Aus heißem Methylalkohol erhält man es in Form langer verfilzter Nadelchen von orangeroter Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Die Analyse ergab:

0.1637 g Substanz 22.4 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{14}H_{26}N_4O_4Ni$.	Ber.: N 15.05.
	Gef.: N 15.04.

Die Löslichkeitsverhältnisse liegen denjenigen der Methylpropylglyoximverbindungen sehr nahe.

Nickeldiphenylglyoximin.

Auch diese Verbindung lässt sich leicht durch Wechselwirkung von Nickelacetat und α -Benzildioxim erhalten. Wegen der Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes, ebenso wie des α -Benzildioxims in den meisten organischen Lösungsmitteln ist es jedoch zweckmäßig, die Reaktion in Gegenwart von Pyridin vorzunehmen. α -Benzildioxim (2 Mol.) wird in Pyridin aufgelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Nickelchlorid (oder Acetat) bei Wasserbadwärme vermischt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag aus heißem Pyridinalkohol umkristallisiert. Man erhält so die neue Verbindung in Gestalt von mikroskopischen braunroten Nadelchen, welche sich erst über 300° unter starker Zersetzung verflüssigen, und im Gegensatz zu den meisten übrigen Nickelglyoximen nicht unzersetzt sublimierbar sind.

Zur Analyse wurde ein über Schwefelsäure in vacuo sorgfältig getrocknetes Präparat verwendet:

0.1729 g Substanz 0.0242 g NiO.

0.1965 g Substanz 18.9 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{24}H_{22}N_4O_4Ni$.	Ber.: Ni 10.93	N 10.46.
	Gef.: Ni 11.00	N 10.70.

Das α -Benzildioxim verhält sich somit gegenüber Nickelsalzen ganz normal, indem es ein Glyoximin von der Form $Ni(DDH_2)$ liefert.

Um so bemerkenswerter erscheint nun das vollständig abweichende Verhalten der isomeren β - und γ -Benzildioxime. Keine von diesen beiden Verbindungen, falls sie in vollständig reinem Zustande vorliegen, liefert ein Dioximin, oder überhaupt eine beständige und charakteristische Nickelverbindung.

Man kann dieses in hohem Grade auffallende Verhalten der isomeren Benzildioxime zur Differentialdiagnose und zur Reinheitsprüfung derselben benutzen, und zwar zweckmäßig in folgender auch zu Demonstrationszwecken geeigneten Form:

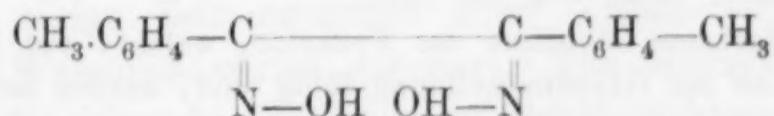
Drei Reagensröhren werden mit kleinen Proben (etwa 0.05 g, auch viel weniger) der isomeren Dioxime beschickt und jede Probe in etwas Pyridin aufgelöst. Darauf wird mit Alkohol verdünnt und einige Tropfen Nickelchlorürlösung hinzugefügt.

Die α -Benzildioximlösung färbt sich sofort orangerot und in wenigen Sekunden entsteht der charakteristische kristallinische Niederschlag in reichlicher Menge.

Die α - und β -Dioximlösungen bleiben dagegen so gut wie unverändert.¹

Diese Verhältnisse treten auch bei anderen stereomeren α -Dioximen auf. Es scheint eine allgemein gültige Regel zu sein, dass nur die syn-Dioxime, nicht dagegen die anti- und amphi-Dioxime zur Glyoximinbildung befähigt sind. Obschon diesbezügliche Untersuchungen bei weitem noch nicht abgeschlossen sind, sei hier noch folgendes erwähnt:

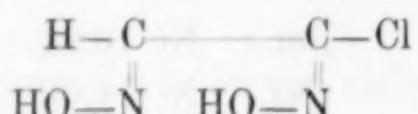
Das syn-Tolildioxim



¹ Über die theoretische Bedeutung der eben beschriebenen Reaktion wird später im Zusammenhange mit anderen analogen Beobachtungen die Rede sein.

von STIERLIN¹ und das Methylcarbäthoxylglyoxim, welches von NUSSBERGER² als die syn-Verbindung angesprochen wird, geben beide normalerweise Nickelglyoximine.³

Diese Fähigkeit geht aber dem HANTZSCHEN Chloramphiglyoxim⁴



vollständig ab. Eingehendere Untersuchungen über die isomeren Tolil-, Cuminil-, Anisildioxime usw. sind gegenwärtig im Gange.

Nickelditolilglyoximin

wird aus dem syn-Tolilglyoxim auf ganz ähnliche Weise wie die entsprechende Benzilverbindung erhalten. Aus einem kochenden Gemisch von Chloroform und Alkohol umkristallisiert, stellt es dunkelbraunrote mikroskopische Prismen vor und ist in organischen Lösungsmitteln etwas löslicher als das Diphenylglyoximin. Seine Analyse ergab:

0.1550 g Substanz 13.4 ccm N (22°, 752 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$. Ber.: N 9.47.
Gef.: N 9.69.

Nickelmethylcarbäthoxylglyoximin.

Dieser Körper wurde auf meine Veranlassung von Herrn Stud. POKROWSKY dargestellt. Das erforderliche Methylcarbäthoxylglyoxim wurde nach den Angaben von BOUVEAULT und WAHL⁵ aus Acetessigester erhalten. Zur Darstellung des Glyoximins werden theoretische Mengen von Nickelchlorür und Dioxim in Alkohollösung in Gegenwart von etwas Pyridin auf dem Wasserbade erhitzt. Der hierbei entstehende reichliche Niederschlag wird nach Erkalten abfiltriert und aus heißem Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Man erhält so lange verfilzte braunviolettfarbene, unter dem

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 382.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2152.

³ Die einfachsten Glyoxime der Fettreihe, welche, wie aus obigem ersichtlich, sämtlich der Glyoximinbildung fähig sind, werden bekanntlich ebenfalls als der syn-Reihe angehörig angesehen.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 709.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 926.

Mikroskope fast schwarz erscheinende Nadeln, welche einen schönen metallischen Flächenschimmer zeigen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 202.5—203.5°. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0.1234 g Substanz 0.0233 g NiO.

$\text{NiC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$. Ber.: Ni 14.49.
Gef.: Ni 14.84.

Die Substanz ist in den meisten organischen Solvenzien, wenn auch nicht gerade reichlich, löslich (100 g Benzol lösen bei 25° 1.256 g Substanz).

Die Lösungen sind dunkelbraun gefärbt. Durch Verreiben der schokoladenfarbenen Kristalle auf einer Porzellanscheibe wird die Substanz rötlich violett. Erhitzt man sie auf höhere Temperatur in vacuo, so sublimiert sie unzersetzt, indem ein kristallinischer, rotgefärbter Anflug entsteht. Dieser eigentümliche Farbenwechsel, welcher bei den Dioximinen eine recht häufige Erscheinung ist, lässt sich wohl durch stark ausgeprägten Dichroismus erklären.

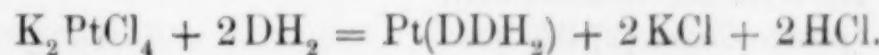
Gegenüber Reagenzien ist Nickelmethylcarbäthoxylglyoximin im allgemeinen viel weniger beständig, als die übrigen Glyoximine. Selbst durch Essigsäure wird es leicht angegriffen.

II. Platinverbindungen.

Von dem zweiwertigen Platin leitet sich eine Reihe Verbindungen, welche mit dem eben beschriebenen Nickeldioximinen analoge Zusammensetzung und in vielen physikalischen und chemischen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit aufweisen.

Wir werden sie als Platoglyoxime bezeichnen. Wie die entsprechenden Nickelverbindungen, enthalten sie zwei Moleküle Dioxim auf ein Atom Metall. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Pt}(\text{DDH}_2)$.

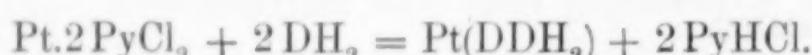
Die allgemeine Methode, welche zu ihrer Darstellung führt, besteht darin, dass man zu einer kochenden, wässrigen Lösung von Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4 (1 Mol) das entsprechende Dioxim (2 Mol.) in ebenfalls zum Kochen erhitzter essigsaurer Lösung hinzufügt und einige Zeit eventuell unter Zusatz von essigsaurem Ammon bei Wasserbadwärme digeriert. Die eintretende Reaktion kann durch die folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Das essigsaure Ammon hat dabei den Zweck, die freie Salzsäure abzustumpfen.

Statt des Kaliumplatinchlorürs können auch andere Komplexverbindungen der Platoreihe benutzt werden. Als besonders zweckmäßig erwies sich das *cis*-Dichlordipyridinplatin,¹ welches nach JÖRGENSEN² aus Kaliumplatinchlorür und Pyridin in quantitativer Ausbeute erhältlich ist.

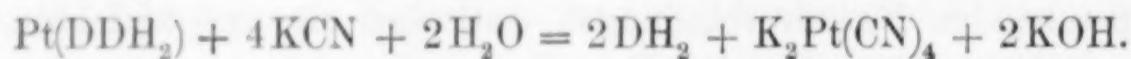
Die Entstehung der Dioximine findet hier nach der folgenden Gleichung statt:



Die Platodioximine stellen außerordentlich beständige in *vacuo* unzersetzte flüchtige Verbindungen vor. Sie sind sämtlich kristallisierbar. Ihre Farbe ist meistens braun, in fein verteiltem Zustande erscheinen sie indessen violett, blau oder grünlichblau. Diese Erscheinungen sind wiederum auf Dichroismus zurückzuführen. In Wasser sind die Platodioximine kaum löslich. In organischen Lösungsmitteln sind sie aber löslich und zwar mit brauner bis gelbbrauner Farbe.

Gegenüber Reagenzien sind sie noch beständiger als die entsprechenden Nickelverbindungen. Es fällt gewöhnlich recht schwer, dieselben selbst durch die stärksten Säuren zu zersetzen. Dadurch wird die Platinbestimmung, falls man sie durch Einrauchen mit Säuren und Verglühen des Rückstandes vornehmen will, außerordentlich erschwert.

Wie bei den Nickeldioximinen, scheint auch hier Cyankalium das einzige Reagens zu sein, welches die Platodioximine leicht und vollständig unter Abscheidung von freiem Dioxim zersetzt:



Umgekehrt, gelingt es auch nicht, aus Kaliumplatincyanür und Dioxim ein Dioximin herzustellen.

Ganz eigenartig verhalten sich Platodioximine gegenüber Alkalien. Selbst in verdünnter Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniak, lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe auf, wodurch sie sich als Säuren dokumentieren. Aus diesen alkalischen Lösungen werden die unveränderten Dioximine durch Zusatz von Säuren ausgefällt.

¹ Nach A. WERNERS Nomenklatur.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 33, 504.

Leider ist es vorläufig noch nicht gelungen, die bei dieser Gelegenheit entstehenden Salze in reinem Zustande darzustellen.

Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, daß den Platodioximinen die Fähigkeit, Brom zu addieren, zukommt, indem nach der Formel $\text{PtDDH}_2\text{Br}_2$ zusammengesetzte Dibromide entstehen, welche in vielen Hinsichten mit den Haloidderivaten der Platinaminbasen $\text{Pt.}2\text{NH}_3\text{X}_4$ grosse Ähnlichkeit aufweisen, und sich vom vierwertigen Platin ableiten.

Platometyläthylglyoximin.

Aus K_2PtCl_4 und Methyläthylglyoxim dargestellt und aus heifsem Benzol umkristallisiert, wird dieser Körper in Form langer verfilzter Nadeln von dunkelbrauner Farbe mit eigentümlichem Metallglanz erhalten.

Die Analyse eines lufttrockenen Präparates ergab:

0.1479 g Substanz 0.0630 g Pt.
0.1806 g Substanz 20 ccm N (23°, 757 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}$. Ber.: Pt 42.99 N 12.40.
Gef.: Pt 42.77 N 12.44.

Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Verglimmen und ohne vorher zu schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie jedoch unzersetzt, namentlich in luftverdünntem Raume, indem an den kalten Wandungen des Gefäßes violett gefärbter, kristallinischer Anflug entsteht. Die violette Farbe der fein zerteilten Substanz tritt auch beim Zerreiben der ursprünglich braunen Kristallmasse auf einer Porzellanscheibe oder auf Papier zum Vorschein. Besonders schön läfst sich aber der Farbenumschlag bei folgender Versuchsanordnung demonstrieren. Man nimmt eine kleine Menge der braunen Substanz und löst sie in Essigsäure oder in Alkohol auf; die erhaltene gelbbraune Lösung wird dann mit 2—3 Vol. Wasser auf einmal versetzt und kräftig umgeschüttelt. Die Flüssigkeit erfüllt sich alsdann mit feinverteiltem, blauvioletten Niederschlag. Fügt man nun etwas Chloroform hinzu, so verschwindet beim Durchschütteln die violette Farbe vollständig, und zwar ebenso plötzlich, wie sie entstanden ist, indem das Chloroform die gesamte Menge der Platinverbindung aufnimmt und wiederum gelbbraun erscheint.

Platinmethyläthylglyoximinbromid, Pt.DDH₂.Br₂.

3 g Platodioximin werden in 50 ccm Chloroform aufgelöst und mit 1 g Brom in 10 % Chloroformlösung versetzt. Es findet ein deutlicher Farbenumschlag statt und gleichzeitig verschwindet der Bromgeruch. Nach kurzer Zeit fängt sich ein hellbrauner, kristallinischer Niederschlag am Boden des Gefäßes abzusetzen. Man lässt etwa $\frac{3}{4}$ des Lösungsmittels verdunsten, saugt ab und kristallisiert den Rückstand nochmals aus siedendem Chloroform um. Man erhält auf diese Weise die Substanz als hellbraunes kleinkristallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als austern- oder warzenförmigen Kristallaggregaten bestehend erweist.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0.2259 g Substanz 18.5 ccm N (22°, 747 mm).

C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ PtBr ₂ .	Ber.: N 9.16.
	Gef.: N 9.12.

Die Substanz ist mäfsig löslich in den meisten organischen Solvenzien, spurenweise auch in Wasser. Die Lösungen weisen keine typische Ionreaktion auf.

Gegenüber Säuren, Basen usw. ist das Dibromid sehr beständig. Durch schweflige Säure wird es jedoch zu dem bromfreien Di-oximin reduziert.

Platomethyl-n-propylglyoximin.

Wird durch Wechselwirkung von Kaliumplatinchlorür mit Methylpropylglyoxim erhalten. Aus Alkohol oder Benzol kristallisiert es in langen verfilzten metallglänzenden Nadeln von brauner Farbe, welche sich beim Erhitzen gegen 252° verflüssigen und in vacuo unzerstört sublimieren.

Die Analyse ergab:

0.1037 g Substanz 0.1144 g CO₂ und 0.0429 g H₂O.

C ₁₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ Pt.	Ber.: C 29.93
	Gef.: C 30.09
	H 4.61.
	H 4.64.

Eine nach der Gefriermethode in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung lieferte auf die Formel C₁₂H₂₂N₄O₄Pt annähernd stimmende Zahlen: C = 0.445; Δ = 0.049.

M gef.: 454. Ber.: 481.

Platomethylisobutylglyoximin

lässt sich aus K_2PtCl_4 und Methylisobutylglyoxim leicht darstellen und ist in allen Stücken der Methylproylverbindung vollkommen ähnlich. Es schmilzt gegen 220° und verflüchtigt sich unzersetzt.

Analyse:

0.1984 g Substanz 20.8 ccm N (29° , 744 mm).

$C_{14}H_{26}N_4O_4Pt$. Ber.: N 11.03.
Gef.: N 11.20.

Platodiphenylglyoximin.

Diese Verbindung wird am besten erhalten durch mehrstündigiges Digerieren auf dem Wasserbade von *cis*-Dichlordipyridinplatin ($PtCl_2 \cdot 2Py$) mit α -Benzildioxim in wässrig-essigsaurer Lösung. Der entstehende rotbraune Niederschlag wird abfiltriert und mit etwa 50% Essigsäure nochmals kurze Zeit aufgekocht und heiß filtriert.

Der Rückstand besteht gewöhnlich aus genügend reinem Dioximin, was jedenfalls durch mikroskopische Untersuchung zu kontrollieren ist.

Der so gereinigte Körper bildet mikroskopische rotbraune Nadeln, welche sich erst bei sehr hoher Temperatur zersetzen und selbst in *vacuo* kaum flüchtig sind. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie nur sehr wenig löslich.

Die Analyse ergab:

0.1736 g Substanz 0.0504 g Pt.

$C_{28}H_{22}N_4O_4Pt$. Ber.: Pt 28.94.
Gef.: Pt 29.04.

Ebenso wie bei den entsprechenden Nickelverbindungen ist nur das α -Benzildioxim, nicht dagegen die β - und γ -Isomeren zur Dioximinbildung befähigt. Es lässt sich dieses durch ganz ähnliche Versuche beweisen.

III. Palladiumverbindungen.

Auch vom zweiwertigen Palladium leiten sich entsprechende Dioximine ab, welche namentlich den Platoverbindungen ungemein ähnlich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Pd(DDH_2)_2$.

Zu ihrer Darstellung kann man entweder ebenso, wie für die Platoglyoximine angegeben worden ist, verfahren, indem man als Ausgangsmaterial Ammoniumpalladiumchlorür $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ benutzt und in essigsaurer Lösung arbeitet; oder löst man $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ in etwas Wasser auf, fügt zur dunkelbraunen Lösung Pyridin hinzu, wodurch eine klare, fast farblose Flüssigkeit entsteht, und versetzt dieselbe mit berechneter Menge des entsprechendem Dioxims (in Alkohol gelöst).

Findet die Ausscheidung des Dioximins unter diesen Umständen nicht von selbst statt, so ruft man dieselbe durch allmählichen Zusatz verdünnter Essigsäure hervor. Statt Pyridin kann man auch einfach Natronlauge benutzen.

Die Palladoglyoximine sind kristallisierbare, meistens kanariengelb gefärbte Körper, welche in luftverdünntem Raume unzersetzt flüchtig und auch sonst außerordentlich beständig sind.

Nach ihrem Verhalten gegenüber den meisten Reagenzien stehen sie vor allem den Platoverbindungen zur Seite, namentlich auch durch ihr Verhalten zu den Alkalien, in welchen sie mit gelber Farbe löslich sind.

Cyankalium ruft auch bei diesen Körpern Zersetzung hervor.

Obschon die Fähigkeit, charakteristische Palladooverbindungen zu geben, für zahlreiche α -Dioxime festgestellt werden konnte, sind vorläufig nur zwei Palladodioximine rein dargestellt und analysiert worden.

Palladomethyläthylglyoximin.

Diese Verbindung lässt sich leicht aus Palladiumammoniumchlorür und Methyläthylglyoxim erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, stellt es kanariengelbe Nadeln vor, welche sich bei ca. 290° unter starker Zersetzung und Dunkelfärbung verflüssigen, in vacuo aber unzersetzt sublimierbar sind.

Die Analyse ergab:

0.1220 g Substanz 0.1486 g CO_2 und 0.0531 g H_2O .

0.1784 g Substanz 24.8 ccm N (25° , 754 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd.}$	Ber.: C 32.90	H 4.97	N 15.39.
	Gef.: C 33.22	H 4.87	N 15.38.

Palladomethyl-n-propylglyoximin.

Wird aus $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ und Methyl-n-propylglyoxim dargestellt und ist der vorstehenden Verbindung sehr ähnlich. Sein Schmelzpunkt liegt bei $176-177^{\circ}$.

Bei der Analyse wurde erhalten:

0.1797 g Substanz 22.3 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{12}H_{22}N_4O_4Pd.$ Ber.: N 14.30.
Gef.: N 13.91.

Das Molekulargewicht wurde nach der Gefriermethode in Benzol bestimmt und erwies sich als der Formel $Pd(DDH_2)$ entsprechende:

$C = 0.735; A = 0.90.$ M Ber.: 393 Gef.: 408.

Palladodiphenylglyoximin.

Man löst α -Benzildioxim in Pyridin auf und versetzt die erhaltene Lösung mit einer durch Pyridin entfärbten möglichst konzentrierten wässerigen Lösung von Palladiumammoniumchlorür.

Beim Vermischen der beiden fast farblosen Flüssigkeiten färbt sich das Gemisch tief orangegelb und nach einigen Augenblicken findet reichliche Kristallisation des Dioximins statt, welcher schöne orangefarbene Nadelchen mit deutlichem Dichroismus vorstellt. Die Substanz ist noch nicht analysiert worden.

β - und γ -Benzildioxim geben mit Palladiumammoniumchlorür in wässrigem Pyridin gelöst keine merkliche Reaktion. Entsprechende Dioximine werden hier also nicht gebildet.

IV. Kupferverbindungen.

Kuprisalze reagieren ebenfalls mit α -Dioximen, jedoch nur in Abwesenheit von starken Säuren. Es entstehen auch hier entsprechende, nach der Formel $Cu(DDH_2)$ zusammengesetzte Dioximine. Von denselben ist aber nur ein einziges, nämlich das

Kupridimethylglyoximin

näher untersucht worden. Zu seiner Darstellung wird Dimethylglyoxim (2 Mol.) mit Kupferacetat in wässrig-alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Aus der heiss filtrierten dunkelbraunen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Dioximin in schönen, fast schwarz aussehenden und lebhaft glänzenden prismatischen Kristallen, welche in den meisten Solvenzien, auch in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich sind. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0.1194 g Substanz 0.0322 g CuO.

0.1552 g Substanz 26.7 ccm N (23°, 745 mm).

$C_8H_{14}N_4O_4Cu$. Ber.: Cu 21.64 N 19.11.
Gef.: Cu 21.55 N 18.90.

Das Kupferdioximin besitzt bei weitem nicht den Beständigkeitgrad der meisten übrigen Dioximine, namentlich der drei eben beschriebenen Gruppen. Beim Erhitzen erleidet dieser Körper bereits vor 200° vollständige Zersetzung und läßt sich selbst in vacuo nicht unzersetzt sublimieren. Auch durch Säuren wird es viel leichter in seine Komponenten gespalten, als die entsprechenden Ni-, Pt- und Pd-Verbindungen.

V. Eisenverbindungen.

In den vorhergehenden Abschnitten ist eine Reihe Dioximine beschrieben worden, welche in ihrer einfachsten Form $Me(DDH_2)$ leicht erhältlich sind. Dem zweiwertigen Eisen scheint indessen die Fähigkeit, derartige Verbindungen einzugehen, nicht zuzukommen. Es ist mir wenigstens noch nicht gelungen, solche in einheitlichem Zustande darzustellen und zur Analyse zu bringen.

Verhältnismäßig leicht lassen sich hingegen komplizierter gebaute Ferrodioximine darstellen, welche den Komplex DDH_2 in eigentümlicher Verbindung mit Basen, vor allem mit Pyridin enthalten. Diese Verbindungen sind in gelöstem Zustande meistens purpurrot bis rotviolett gefärbt. Sie lassen sich nicht unzersetzt sublimieren und sind im allgemeinen weniger beständig, als die Ni, Pt, Pd und die weiter beschriebenen Kobaltdioximine. Qualitativ konnte die Fähigkeit, derartige Verbindungen zu bilden, für eine größere Anzahl α -Dioxime festgestellt werden (vergl. unten).

Eingehender wurde jedoch nur das

Ferrodipyridinmethyläthylglyoximin

untersucht.

Methyläthylglyoxim (2 Mol) wird in Alkohol aufgelöst, überschüssiges Pyridin hinzugefügt und mit konzentrierter wässriger Lösung von möglichst reinem Eisenoxidulsulfat unter Umschütteln versetzt. Nach kurzem Erhitzen¹ auf dem Wasserbade läßt man

¹ Die Reaktion braucht nicht unter Luftabschluß vorgenommen zu werden.

erkalten und kristallisiert den ausgeschiedenen Niederschlag aus heißem Pyridinalkohol um. Der erhaltene braunrote kristallinische Niederschlag wird mit Ätheralkohol nachgewaschen und über Schwefelsäure in vacuo getrocknet.

Analyse:

0.1610 g Substanz 26.4 ccm N (28°, 744 mm).

0.1754 g Substanz 0.0300 g Fe₂O₃.

C₂₀H₂₈N₆O₄Fe. Ber.: N 17.83 Fe 11.83.
 Gef.: N 17.61 Fe 11.97.

Das Glyoximin kristallisiert in kurzen braunroten dichroitischen Prismen mit charakteristischem Metallglanz. Es ist leicht löslich in Pyridin, schwerer in Alkohol, Chloroform und Benzol, spurenweise wird es auch von Wasser aufgenommen. Die Lösungen, falls sie kein überschüssiges Pyridin enthalten, zersetzen sich allmählich an der Luft und werden mitsfarben.

Die Fähigkeit, mit Eisenoxydulsalzen in Gegenwart von Pyridin rotgefärbte Glyoximine zu geben, scheint wiederum nur denjenigen α -Dioximen zuzukommen, welche die beiden Hydroxyle in der *cis*-Stellung enthalten.

Folgende Dioxime, welche sämtlich der *syn*-Reihe angehören, ergaben bei qualitativer Prüfung¹ positive Resultate:²

α -Benzildioxim und *syn*-Tolildioxim — intensiv rote Färbung mit einem Stich ins Violette.

Glyoxim, Methylglyoxim, Dimethylglyoxim, Methyläthyl-, Methylpropyl- und Methylisobutylglyoxim — intensive purpurrote Färbung.

Negative Resultate (keine charakteristische Färbung) wurden dagegen bei dem β - und γ -Benzildioxim und dem Chloramphiglyoxim erhalten.

Das dem α -Benzildioxim entsprechende Glyoximin ist auch in reinem Zustande erhalten, jedoch nicht analysiert worden. Es stellt dunkelrotes Kristallpulver mit schönem Metallglanz vor, welches unter dem Mikroskop sich als ein Aggregat von meistens tafelförmigen, in durchgehendem Lichte rosarot erscheinenden Kristalle erwies.

¹ Zu einer kleinen in Pyridinalkohol aufgelösten Probe des zu untersuchenden Dioxims, setzt man einige Tropfen wässriger Eisenvitriollösung hinzu.

² Syn-Dioxime geben auch in Gegenwart von Alkalien (NaOH, KOH) Rotfärbungen, welche jedoch niemals so schön sind wie diejenigen, welche mit Pyridin erhältlich sind. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Körper konnte nicht ermittelt werden, da letztere nicht kristallisieren.

VI. Kobaltverbindungen.

Läßt man Kobaltosalze in Gegenwart von etwas freiem Alkali oder von Natriumacetat auf substituierte Glyoxime in wässriger-alkoholischer Lösung einwirken, so findet offenbar eine Reaktion statt, indem das Dioxim mit dunkelbrauner Farbe in Lösung geht. Leider ist es uns noch nicht gelückt, die dabei entstehenden Verbindungen, welche vermutlich als Kobaltodioximine aufzufassen wären, in reinem Zustande zu erhalten.

Dagegen ließen sich ohne besondere Schwierigkeiten komplizierter gebaute dioximinartige Verbindungen herzustellen, welche sich von dreiwertigem Kobalt ableiten und sich, ihrem chemischen Verhalten nach, den komplexen Kobaltiaken vollkommen anschließen.

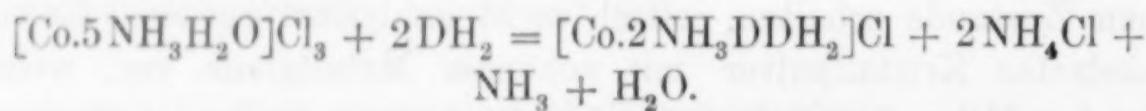
Diese Verbindungen enthalten den Doppelkomplex der Dioximine und außerdem noch Ammoniak bzw. andere, zumeist organische Basen. Sie zeichnen sich durch ausgeprägt basische Natur aus, und zwar entspricht jeder komplexen Base eine Reihe charakteristischer Salze.

Vorläufig ist nur eine derartige Kobaltiakreihe näher untersucht worden. Dieselbe leitet sich vom Dimethylglyoxim ab.

Kobaltiamindimethylglyoximinchlorid, $[Co.2NH_3DDH_2]Cl \cdot 5H_2O$.

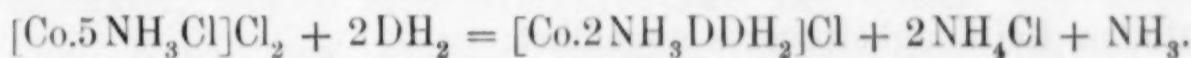
Das Chlorid ist das am leichtesten zugängliche Salz der Diamin-dimethylglyoximinbase. Es wurde zuerst durch Einwirkung von Roseopentamminkobaltchlorid $[Co.5NH_3H_2O]Cl_3$ (1 Mol.) auf Dimethylglyoxim (2 Mol.) erhalten. Beide Körper wurden in etwa der fünf-fachen Menge Wasser aufgeschlämmt und bei gelinder Wärme bis zum Auflösen derselben digeriert.

Schematisch kann die dabei stattfindende Reaktion etwa durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisiert beim Verdunsten im Exsikkator das gesuchte Salz in drusenförmigen Kristallaggregaten, welche zur Reinigung mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert werden müssen. Jedoch ist die nach diesem Verfahren erzielte Ausbeute recht mangelhaft. Viel vorteilhafter erhält man das Chlorid aus Chlorpentamminkobaltchlorid (Purpureokobaltchlorid) $[Co.5NH_3Cl]Cl_2$ nach der folgenden Vorschrift:

14 g Purpureosalz, 5 g Dimethylglyoxim und 20 g Ammoniumacetat werden in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ccm Wasser übergossen und während 5 Minuten auf kochendem Wasserbade unter fleissigem Umschütteln digeriert; hierauf werden weitere 5 g Dimethylglyoxim (im ganzen 10 g) und 10 g Ammoniumacetat zugesetzt und weitere ca. 15 Minuten erwärmt. Während die Reaktion fortschreitet, lösen sich die Ingredienzien unter Entwicklung von Ammoniak allmählich auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und ein gelber, sandiger Niederschlag sammelt sich am Boden des Gefäßes. Nun lässt man erkalten, saugt vom Niederschlage ab, wäscht ihn mit etwas Alkohol aus und trocknet an der Luft. Die Ausbeute an diesem Produkte, welches bereits in ziemlich reinem Zustande vorliegt, beträgt bei obigen Mengen der Ausgangsmaterialien 13—14 g. Die Reaktion gestaltet sich etwa folgendermaßen:



Zur Analyse wurde obiges Rohprodukt dreimal aus kochendem Wasser umkristallisiert und zwischen Fließpapier getrocknet:

0.2240 g Substanz verloren bei 100° 0.0445 g H₂O.

0.1828 g Substanz 0.0584 g AgCl.

C ₈ H ₂₀ N ₆ O ₄ CoCl·5H ₂ O.	Ber.: H ₂ O	20.07	Cl	7.90.
	Gef.: H ₂ O	19.87		Cl 7.90.

Analyse der bei 100° auf konstantes Gewicht gebrachten Substanz:

0.1533 g Substanz 0.0668 g CoSO₄.

0.2646 g Substanz 0.1046 g AgCl.

0.1832 g Substanz 0.01708 g NH₃.

0.1579 g Substanz 0.1550 g Co₂ und 0.0835 g H₂O.

C ₈ H ₂₀ N ₆ O ₄ CoCl.	Ber.: Co	16.44	Cl	9.88	NH ₃	9.52.
	Gef.: Co	16.58	Cl	9.77	NH ₃	9.32.
	Ber.: C	26.75	H	5.62.		
	Gef.: C	26.78	H	5.92.		

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts in wässriger Lösung¹ ergab:

¹ C = Konzentration auf wasserfreies Chlorid bezogen, A = Gefrierpunktserniedrigung, M = Molekulargewicht, i = van't Hoff'scher Koeffizient.

<i>C</i>	<i>d</i>	<i>M</i> gef.	$\frac{1}{2} M$ ber.	<i>i</i>
0.720	0.082	164.1	179.3	2.18
0.891	0.099	168.3	179.3	2.14
1.239	0.0124	186.8	179.3	1.92

Leitfähigkeit bei 25°:

<i>v</i>	μ
1000	97.4
2000	100.6

Diese Zahlen deuten ganz übereinstimmend darauf hin, dass eine zweionige Spaltung vorliegt. Das Chlorid muss demnach den Tetraminbasen von der allgemeinen Formel $[Co \cdot 4ClX_2]X$ an die Seite gestellt werden. Zum Vergleich seien die für das Croceokobaltchlorid $[Co \cdot 4NH_3 \cdot (NO_3)_2]Cl$ von WERNER und MIOLATI¹ ermittelten Leitfähigkeitswerte angeführt:

<i>v</i>	μ
1000	98.35
2000	99.25

Das Chlorid kristallisiert in kurzen gelbbraunen, fast würfälchen Prismanen. Es ist reichlich löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, recht schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Farbe der Lösungen ist gelb bis gelbbraun, je nach der Konzentration. Gegenüber Reagenzien verhält sich das Chlorid ebenso wie auch andere lösliche Salze der Diaminbase, folgendermassen.

Kalilauge scheint in der Kälte ohne Wirkung zu sein; bei der Siedehitze bringt sie jedoch vollständige Zersetzung hervor, unter Entwicklung von Ammoniak. Letztere erfolgt quantitativ und kann zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniumgehaltes benutzt werden.

Starke Mineralsäuren bewirken ebenfalls, namentlich bei höherer Temperatur totale Zersetzung, und zwar wird aus dem Dioximinkomplex freies Diacetyl entbunden.

Ohne Wirkung sind schwache Säuren, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

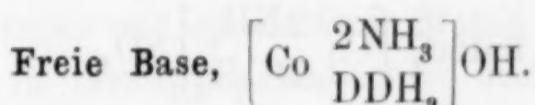
Durch Einwirkung von Neutralsalzen der Alkalimetalle KJ, KNO_3 , KSCN usw. erfolgt doppelter Umsatz, indem das Kalium

¹ Zeitschr. phys. Chem. 14, 513.

resp. Natriumion durch das komplexe Kobaltiakion $[\text{Co.}2\text{NH}_3\text{DDH}_2]$ ersetzt wird:

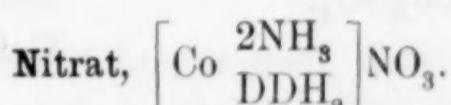


Durch eine Reihe derartiger Reaktionen konnte die Zusammensetzung des komplexen Kations festgestellt werden und die erhaltenen Resultate erwiesen sich als mit den Ergebnissen der kryoskopischen Bestimmungen und der Leitfähigkeitsmessungen vollkommen übereinstimmend.



Die freie Base wurde nur in wässriger Lösung erhalten und zwar durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf eine konzentrierte Lösung des Chlorids. Man erhält so eine braungelbe stark alkalische Flüssigkeit, welche Metallhydroxyde aus den Salzen von Kupfer, Nickel, Kobalt usw. ausfällt, intensive Bläbung von Lakmus und Rotfärbung von Phenolphthalein hervorruft. An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an; in gut verschlossenen Gefäßen hält sie sich jedoch längere Zeit unverändert.

Die Lösung der freien Base kann zur Darstellung derjenigen Salze verwendet werden, welche wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht durch doppelten Umsatz zu erhalten sind.



Dieses Salz lässt sich durch doppelten Umsatz des Chlorids mit Natronsalpeter, welcher zweckmäßig in grossem Überschuss angewandt wird, erhalten.

Man mischt die beiden möglichst konzentrierten Lösungen bei Siedehitze und lässt erkalten. Den abfiltrierten Niederschlag kristallisiert man zur Reinigung einige Male aus siedendem Wasser um. Man erhält so schöne glänzende Nadelchen oder Prismen von gelblicher Farbe, welche sich als wasserfrei erwiesen und bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

0.1412 g Substanz 32.1 ccm N (23°, 757 mm).

0.2782 g Substanz 0.02506 g NH₃.

C₈H₂₀N₇O₇Co.

Ber.: N 25.50

NH₃ 8.85.

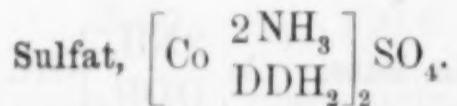
Gef.: N 25.53

NH₃ 9.01.

Leitfähigkeit bei 25°.

<i>v</i>	μ
500	87.4
1000	94.8
2000	100.8

Die Werte der molekularen Leitfähigkeit stimmen somit mit den für das Chlorid ermittelten vollständig überein.



Das Sulfat kann wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht durch doppelten Umsatz dargestellt werden. Man erhält es hingegen verhältnismässig leicht durch vorsichtiges Neutralisieren der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure. Die wässrige Lösung wird dann mit überschüssigem Ätheralkohol ausgefüllt und der entstandene Niederschlag ein paarmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Sulfat stellt mikroskopische dicke Tafeln von gelblicher Farbe vor, welche wasserhaltig sind.¹

Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden folgende Resultate erhalten:

0.4784 g Substanz 0.1429 g BaSO₄.

[C ₈ H ₂₀ N ₆ O ₄ Co] ₂ SO ₄ .	Ber.: S 4.32.
	Gef.: S 4.11.

Eine nach der Gefriermethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung (in Wasser) ergab:

<i>C</i>	<i>A</i>	<i>M</i> gef.	$\frac{1}{s} M$ ber.	<i>i</i>
0.572	0.045	238	247	3.13
1.246	0.095	245	247	3.03

Es findet somit Spaltung in 3 Ionen statt, was auch durch die folgenden Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmung vollkommen bestätigt wird:

¹ Der Wassergehalt konnte wegen der leicht eintretenden Verwitterung nicht genau ermittelt werden. Die erhaltene Zahlen stimmen annähernd auf die Formel: $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} 2\text{NH}_3 \\ \text{DDH}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

<i>v</i>	<i>μ</i>
500	181.7
1000	186.4
2000	193.0

Ähnliche Werte ($\mu = 190.0$; $v = 1000$) sind von WERNER und MIOLATI (l.c.) für das Croceosulfat $[CO \cdot 4 NH_3(NO_2)_3]_2 SO_5$ ermittelt worden.

Theoretisches.

Sämtliche in den vorigen Abschnitten beschriebenen Dioximine enthalten, wie bereits mehrfach betont worden ist, denselben Atomkomplex DDH_2 , welcher mit einem Atom Metall in Verbindung steht.

Da sie auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften die weitgehendste Analogie untereinander aufweisen, so wird es als wohlberechtigt erscheinen, die Frage ihrer Konstitution von gemeinschaftlichem Gesichtspunkte aus zu betrachten.

In endgültiger Weise, diese Frage auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials zu entscheiden, ist es zwar kaum möglich. Wohl sind wir aber bereits jetzt imstande, einige wichtige Punkte in bezug auf die chemische Funktion der Dioximine zu beleuchten.

In erster Linie ergibt es sich aus einer Zusammenstellung der Plato- und Kobaltidioximine mit den Plato- und Kobaltiaminbasen, dass eine nahe Beziehung zwischen diesen zwei Verbindungsgruppen besteht. Die Platodioximine entsprechen nämlich in ihren Bildungsweisen und den meisten Eigenschaften vollkommen den Platoaminbasen $Pt \cdot 2 ClX_2$.

Besonders sei darauf hingewiesen, dass die Dioximine aus den Platodiaminen durch einfache Substitution entstehen, ferner darauf, dass den Dioximinen ebenso, wie den Platodiaminen, Derivate des vierwertigen Platins entsprechen.

Noch einleuchtender erscheint die in Frage stehende Analogie bei den Kobaltverbindungen.

Die Kobaltidiamindioximinbase $[Co \cdot 2 NH_3 DDH_2] OH$ lässt sich durch ihr ganzes chemisches Verhalten, den Basen der Praseo-, Violeo-, Flavoreihe usw. $[Co \cdot 4 ClX_2] OH$ vollkommen an die Seite stellen. Wir haben hier fast gleiche Leitfähigkeit, analoge kryoskopische Daten, ganz ähnliche Zusammensetzung und Verhalten des komplexen Kations.

Schliesslich wird auch hier die Zugehörigkeit der Dioximinbasen zu den substituierten Kobaltiaken durch ihre Entstehungsweise (z. B. aus Roseo- oder Purpureokobaltchlorid) ganz besonders dokumentiert.

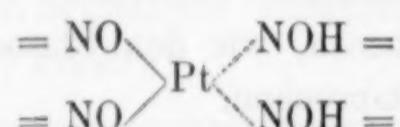
Darf man aber diese Analogie als erwiesen betrachten, so ergibt sich daraus eine weitere wichtige Folgerung und zwar in bezug auf die Bindungsweise der beiden Dioximmolekeln mit dem entsprechenden Metallatom.

Nehmen wir z. B. die Verhältnisse, welche zwischen einem Platodioximin PtDDH_2 und dem sog. PEYRONESchen Salz $\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ bestehen, näher ins Auge, so ist es unmittelbar ersichtlich, dass der DDH_2 -Komplex resp. die in demselben enthaltenen zwei NO- und zwei NOH-Gruppen dem Atomkomplex: $2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ entsprechen und zwar so, dass die 2NO-Gruppen die beiden Chloratome und die 2NOH-Gruppen die zwei Ammoniakmoleküle des PEYRONESchen Salzes ersetzen.

Denselben Gedanken kann man auch etwas anders ausdrücken, und zwar so, dass dem Atomkomplex DDH_2 im Dioximmoleköl zugleich saure und basische Funktion zukommt. Die beiden NO-Gruppen spielen nämlich die Rolle einer zweibasischen Säure und die zwei NOH-Gruppen — die Rolle einer zweisäurigen Base.

Daraus ergibt sich aber weiter, dass die beiden Oximidgruppen keineswegs als frei zu betrachten sind; vielmehr ist es anzunehmen, dass sie mit dem Platinatom in ebensolchen Bindungsverhältnissen stehen wie die zwei Ammoniakmolekülen im Salze PEYRONES.

Vom Standpunkte der WERNERSchen Koordinationstheorie lässt sich diese Folgerung so auffassen, dass die NO-Gruppen der Platodioximine durch Hauptvalenzen, die NOH-Gruppen dagegen durch Nebenvalenzen mit dem Platinatom verbunden sind, wie dieses durch das folgende Schema illustriert werden kann:

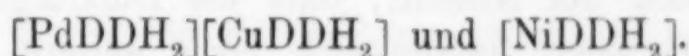


Selbstverständlich gilt diese Folgerung auch für die entsprechenden Kobaltverbindungen. Vergleicht man nämlich das Chlorid $[\text{Co} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{DDH}_2]\text{Cl}$ etwa mit einem Croceosalz $[\text{Co} \cdot 4\text{NH}_3(\text{NO}_2)_2]\text{X}$, so sieht man unmittelbar, dass die zwei NOH-Gruppen den 2NH_3 und die 2NO-Gruppen den beiden Nitritresten des Croceosalzes entsprechen. Die zwei NO-Gruppen sind also wiederum durch Haupt-, die NOH-Gruppen — durch Nebenvalenzen mit dem Metallatom verbunden und zwar so, dass die ersten saure, die letzteren basische Funktion ausüben. Ähnliches lässt sich aus Analogiegründen, auch über die sämtlichen übrigen Dioximine aussagen, welche

demnach erwiesenermassen als Komplexverbindungen aufzufassen sind.

Auf Grund obiger Betrachtungen kann nun eine Reihe wichtiger Folgerungen in bezug auf die Konstitution der Dioximine gezogen werden.

1. Zunächst ist es leicht, die in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen im Sinne der WERNERSchen Koordinationstheorie zu formulieren. Für die Platoglyoximine ergibt sich aus Obigem von selbst die Formel $[\text{PtDDH}_2]$, in welcher der Doppelkomplex DDH_2 vier Koordinationsstellen einnimmt. Analoge Konstitution ist wohl auch für die übrigen dem einfachsten Typus MeDDH_2 angehörigen Dioximine anzunehmen, also für die Palladium-, Kupfer- und Nickelverbindungen:



Diese Formeln sollen aussagen, dass der gesamte Dioximinkomplex in der ersten WERNERSchen Sphäre enthalten ist.

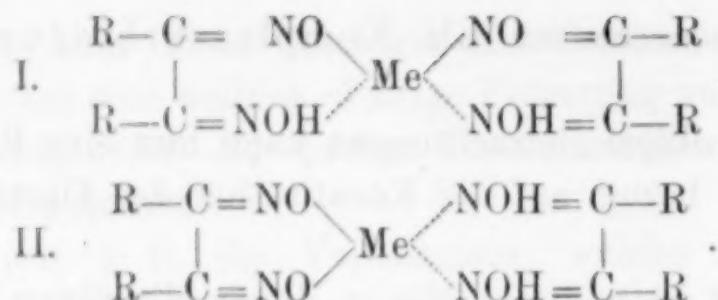
Das Dibromid $[\text{PtDDH}_2\text{Br}_2]$, welches, wie darauf bereits hingewiesen worden ist, den von GERHARDT und CLEVE entdeckten Verbindungen $[\text{Pt.2NH}_3\text{X}_4]$ analog erscheint, lässt sich wohl vom vierwertigen Platinatom mit sechs Koordinationsstellen ableiten. Ebenso, wie bei den einfachsten Dioximinen, ist hier augenscheinlich kein ionisierbares, außerhalb der ersten Sphäre liegendes Radikal vorhanden.

Auch die Ferrodipyridindioximine scheinen sich vom zweiwertigen Eisenatom mit sechs Koordinationsstellen abzuleiten, entsprechend der Formel $[\text{Fe.2PyDDH}_2]$.

Was schliesslich die Dioximinokobaltiake anbelangt, so lässt sich ihre Konstitution ganz ungezwungen durch die Formel $[\text{Co.2NH}_3\text{DDH}_2]\text{X}$ ausdrücken. Ganz im Sinne der WERNERSchen Theorie erscheint das Radikal X, da die sämtlichen sechs Koordinationsstellen (zwei durch Haupt- und vier durch Nebenvalenzen) besetzt sind, in leicht beweglichem ionisierbaren Zustand und ist deshalb außerhalb der ersten Sphäre zu versetzen.

2. Soll es als festgestellt gelten, dass im Dioximinmoleköl nicht bloß die NO_- , sondern auch die NOH -Reste mit dem Metallatom in unmittelbarer Verbindung stehen, so lässt sich der Schluss nicht umgehen, dass in diesen Verbindungen zyklische Atombindung vorhanden ist.

Es sind nämlich zwei Formeln denkbar, welche die Konstitution der Dioximine schematisch angeben können:



Diese Formeln unterscheiden sich, wie leicht ersichtlich, vor allem dadurch, dass in der ersten — die beiden Dioximmoleküle — in der zweiten dagegen nur eine mit dem Metallatom in gewöhnlichem Sinne (durch Hauptvalenzen) verbunden ist.

Nun ist aber in beiden Formeln Ringbindung vorhanden.

3. Zugunsten der Ansicht, dass die Dioximine Verbindungen zyklischer Natur seien, lassen sich noch weitere schwerwiegende Gründe vorführen, und zwar ist vor allem die grosse Beständigkeit der Dioximine hervorzuheben. Auf dem Gebiete der Metallammoniakverbindungen ist nämlich mehrfach die Beobachtung gemacht worden, dass diejenigen Verbindungen, welche zyklische Atomgruppen enthalten, oft auch grössere Beständigkeit aufweisen, als die entsprechenden Verbindungen mit offener Kette. Es sei hier besonders auf die Äthylendiaminverbindungen von Platin, Kobalt und Nickel, ferner auf die Oxalatoderivate der Kobaltiak- und Chromiakbasen verwiesen, welche sich nach den Versuchen von JÖRGENSEN, KURNAKOW, A. WERNER u. a. durch außerordentliche Beständigkeit¹ auszeichnen.

Von mir selbst sind diesbezügliche Tatsachen noch vor kurzem mitgeteilt worden und besonders darauf hingewiesen, dass namentlich diejenigen Diamine beständige Komplexverbindungen einzugehen befähigt sind, welche mit dem betreffenden Metallatom fünf- oder sechsgliederige Ringe bilden.²

Es scheint, dass gerade aus diesem letzteren Grunde vorzugsweise den α -Dioximinen die Fähigkeit zur Komplexbildung zukommt.

4. In dem experimentellen Teile ist bereits mehrfach darauf hingewiesen worden, dass die Fähigkeit zur Dioximinbildung nur denjenigen α -Dioximen zuzukommen scheint, welche die syn-Kon-

¹ Als ganz besonders instruktiv erscheint der Vergleich, in bezug auf Beständigkeit, des Praseosalzes $[\text{Co} \cdot 4 \text{NH}_3 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ mit der entsprechenden Äthylendiaminverbindung $[\text{Co} \cdot 2 \text{A} \cdot \text{Cl}_2] \text{Cl}$.

² *Sitzungsber. der russ. phys.-chem. Ges.* 3 (1905).

figuration aufweisen. Nun konnte es aber durch besondere Versuche festgestellt werden, dass derartige Verhältnisse nur bei den Dioximen, nicht aber bei Monoximen bestehen.¹ Bei den stereoisomeren Benzaldoximen z. B. konnte kein merklicher Unterschied in bezug auf Komplexbildung erkannt werden. Es bleibt somit kaum etwas übrig, als das spezielle Verhalten der syn-Dioxime auf die korrespondierende Lage der beiden Hydroxylgruppen im Raume zurückzuführen. Dadurch gewinnt aber die Annahme zyklischer Bindung im Dioximinmolekül ganz besonders an Wahrscheinlichkeit.

Mit obigen Betrachtungen ist die Frage nach der Konstitution der Dioximine insofern erläutert worden, als es durch das vorliegende Tatsachenmaterial erlaubt wird. Selbstverständlich darf aber die Frage bei weitem noch nicht als erledigt gelten² und es muss weiteren Studien überlassen werden, neues Material zur Ermittelung der Konstitution dieser eigenartlichen Körperklasse herbeizuschaffen.

¹ Die einzige Ausnahme scheinen die Isonitrosoketon zu bilden, welche die Gruppen C—NOH und CO in benachbarter Stellung enthalten. Derartige Oxime (z. B. Benzylmonoxime) geben mit einigen Metallen der VIII. Gruppe augenscheinlich dioximinartige Verbindungen und zwar scheinen die betreffenden Reaktionen in ähnlicher Weise wie bei den Dioximinen durch stereochemische Konfiguration beeinflusst zu sein. So entstehen z. B. mit $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ palladiumhaltige gelbgefärbte kristallinische Verbindungen, mit Ferrosalzen — intensiv blaugefärbte Körper usw. Diese Verbindungen sind noch nicht genügend untersucht worden. Die Möglichkeit zyklischer Bindungen ist hierbei aber keineswegs ausgeschlossen.

² Vor allem ist die Wahl zwischen den beiden oben aufgeworfenen Formeln der Dioximine zu treffen; ferner muss die Konstitution der Reste NO und NOH und ihre Bindungsweise mit den Metallatomen aufgeklärt werden.

Moskau, Chem. Laboratorium der kaiserl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1905.

Über komplexe Verbindungen der Kohlensäure mit Schwermetallen.

Von

R. LUTHER und B. KRASNJAVI.

Die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von H. SCHÄFER und R. ABEGG¹ über komplexe Oxalate, sowie eine Bemerkung von F. HABER über anodische Auflösung von Eisen in Bikarbonatlösungen,² veranlaßt uns, einige gelegentliche, schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtungen und Messungen an komplexen Metallderivaten der Kohlensäure hier mitzuteilen.

Die Versuche wurden nicht ad hoc ausgeführt, sondern in Hinblick auf die mutmaßliche Rolle von Kohlendioxydkomplexen bei der CO₂-Assimilation durch grüne Pflanzen. Die Versuche ergaben, daß eine ganze Reihe von Schwermetallen komplexe Anionen mit Bikarbonaten bilden. Diese Verbindungen sind als „Doppelsalze“ bereits seit langem in der Literatur bekannt. Sie bilden sich bei der Behandlung der Metallhydroxyde resp. -Karbonate mit Alkalibikarbonat-Lösungen³ oder durch Zusammenbringen der Metallsalzlösungen mit einem Überschuß von Bikarbonat. Schon aus dem Umstände, daß der zuerst (unter CO₂-Entwicklung) entstehende Niederschlag sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst, geht deutlich hervor, daß die Wiederauflösung durch eine abnorm geringe elektrolytische Dissoziation bedingt ist (Bildung von komplexen resp. undissozierten Salzen.)

Näher untersucht wurden die durch ihre intensive Farbe ausgezeichneten Derivate des zweiwertigen Kupfers, des dreiwertigen

¹ H. SCHÄFER und R. ABEGG, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 185.

² F. HABER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 265, Fußnote.

³ Wir verwendeten bei unseren Versuchen stets Kaliumbikarbonat.

Eisens und des Uranyls. Die schön kornblumenblaue Kupferlösung ist unter dem Namen „Ostsche Lösung“ als Ersatz für die FEHLING-sche Lösung bekannt. Auch die intensiv gelbe Uranyllösung ist bekannt und wird in der Photographie verwendet. Weniger bekannt scheint die sehr grosse Löslichkeit von Ferrihydroxyd in Kalium-bikarbonatlösungen zu sein. Die resultierenden Lösungen sind gelb bis purpurrot, je nach der Konzentration des Eisens.¹

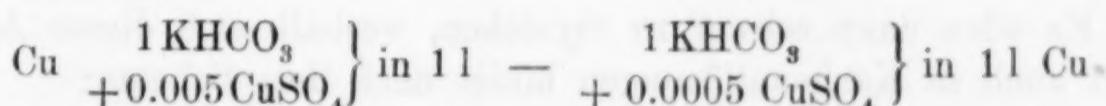
Sämtliche Lösungen diffundieren durch Pergamentpapier, enthalten also das Schwermetallderivat nicht kolloidal gelöst. Wegen der Gefahr der Hydrolyse ließen wir bei diesen Versuchen natürlich die Metallösung nicht in reines Wasser, sondern in Bikarbonatlösung diffundieren.

Sämtliche drei Metallderivate erwiesen sich als Anionen, denn sie wanderten in qualitativen Überführungsversuchen nach der Anode. Diese Bestimmungen der Überführungsrichtung wurden in der üblichen Weise in einem U-Rohr ausgeführt, wobei die gefärbte schwermetallhaltige Lösung zwischen zwei farblosen Lösungen von Kalumbikarbonat geschaltet war.

Aufser den obengenannten drei Schwermetallen scheinen noch folgende Metalle (wenn auch in einem geringeren Grade) Karbonatkomplexe zu bilden: Magnesium, Chrom, Kobalt und Nickel.

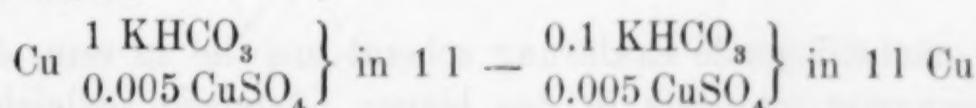
An den Kupferlösungen wurden ferner einige elektromotorische Messungen gemacht, um nach der bekannten BODLÄNDERSchen Methode die Formel, sowie ferner die Dissoziationskonstante des Komplexes zu ermitteln.

Die Kette:



ergab als Mittel zahlreicher Versuche die E.M.K. von 27 m V. Die Einzelwerte schwankten zwischen 20 und 34 m V. Um zufällige Fehler nach Möglichkeit zu eliminieren, wurden die Elektroden (verkupfertes Platin) wiederholt erneuert resp. vertauscht.

Die Kette:



¹ Es ist durchaus wahrscheinlich, dass die abnorme Löslichkeitserhöhung von Kohlendioxyd in wässrigen Lösungen von kolloidalem Eisenhydroxyd, die GEFFCKEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 300, fand, auf einer ähnlichen Komplexbildung beruhen.

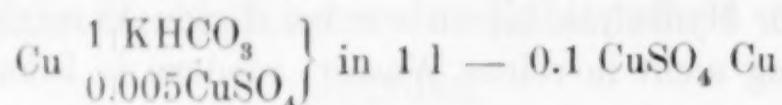
war bedeutend konstanter und ergab im Mittel den Wert von 57 m V.

Hieraus geht auf Grund der BODLÄNDERSchen Berechnungsweise mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, dass 1 Mol. Komplex aus 1 Mol. Cupriion und 2 Mol. Bikarbonation entsteht.

Um die Dissoziationskonstante des Komplexes

$$k = \frac{(\text{Cu}^{\cdot\cdot}).(\text{HCO}_3^{\prime})^2}{(\text{Kompl.})}$$

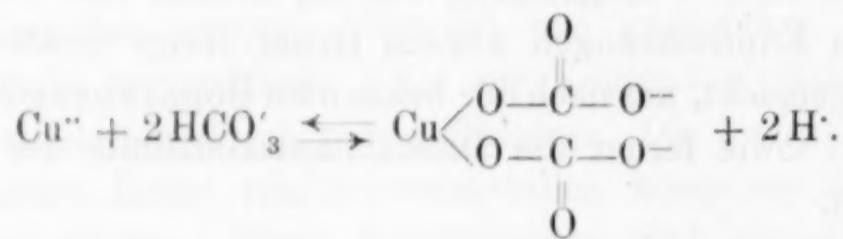
angenähert zu bestimmen, wurde die E.M.K. der Kette



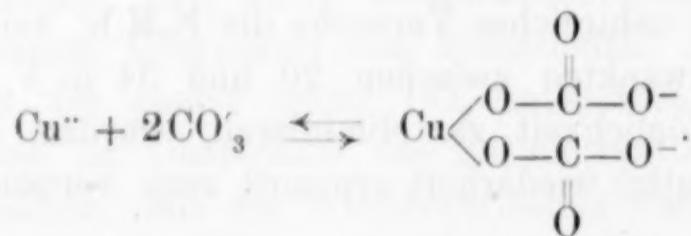
gemessen und im Mittel zu 156 m V. gefunden.

Ohne Berücksichtigung der Dissoziationsgrade von Bikarbonat und Kupfersulfat ergibt sich hieraus die Dissoziationskonstante $k = 5 \times 10^{-3}$. Es mag ausdrücklich betont werden, dass obige Messungen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen.

Zu dem obigen Befunde mögen noch ein paar Bemerkungen gemacht werden. Nimmt man das entstehende komplexe Anion als zweiwertig an, so würde man dessen Bildung in Konstitutionsformeln schreiben:



Es wäre dann schwer zu verstehen, weshalb sich dieses Anion nicht auch in Karbonatlösungen bildet nach dem Schema:



Die nächstliegende Erklärung scheint uns die zu sein, dass das Anion einwertig ist, dass in den blauen Lösungen vielleicht sogar der Hauptmenge nach die undissozierte Säure $\text{Cu}(\text{CO}_3\text{H})_2$ enthalten ist. (Mit dieser Auffassung würde auch am besten die Tatsache der sehr langsamen Verschiebung der Farbgrenze¹ bei den

¹ Vergl. R. KREMAN, Z. anorg. Chem. 35 (1903), 48.

Überführungsversuchen übereinstimmen.) Das einwertige und erst recht das zweiwertige komplexe Anion haben wahrscheinlich eine relativ grosse Dissoziationskonstante und sind dementsprechend nur in sehr geringer Konzentration vorhanden. Daher ist auch Komplexbildung nur in nahezu neutralen Lösungen zu beobachten.

Es ist natürlich eine Frage der reinen Zweckmässigkeit resp. des Sprachgebrauches, ob man die Verbindung $\text{Cu}(\text{CO}_3\text{H})_2$ als undissoziiertes Kupferbikarbonat oder als eine undissozierte komplexe Kupferkohlensäure bezeichnet. Interessant ist jedenfalls, dass die Kohlensäure ihren Charakter als einfachste Oxysäure auch in der Hinsicht zeigt, dass sie mit Eisen, Kupfer und Uranyl charakteristisch gefärbte Derivate bildet.

Leipzig, Phys.-chem. Institut, Juni 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.

Über die Fluoride des Rubidiums.

Von

HANS EGGLING und JULIUS MEYER.

Bei einer noch im Gange befindlichen Untersuchung über die Thiosulfate des Rubidiums bemerkten wir zu unserer Verwunderung, dass die Verbindungen zwischen Rubidium und Fluor, und auch Fluorwasserstoff noch gar nicht bekannt sind. Weder das Handbuch von DAMMER noch von LADENBURG führen diese Fluoride an, was um so merkwürdiger ist, als mehrere Rubidiumsalze von Metalloid-fluorwasserstoffsäuren bekannt sind, wie z. B. Rubidiumborfluorid, Rubidiumsiliciumfluorid usw.

Wir haben daher zuerst das normale Rubidiumfluorid dargestellt durch Neutralisation einer wässrigen Suspension von Rubidiumkarbonat in einer Platinschale mit reiner Flusssäure. Die Lösung wurde stark konzentriert und gab im Exsikkator bald einen kristallinischen Rückstand von RbFl. Die Analyse dieses Salzes wurde bewerkstelligt, indem das Salz mit überschüssiger reiner Schwefelsäure mehrmals eingedampft und geäuft wurde. Dabei ist zu beachten, dass sich intermediär das saure Rubidiumsulfat bildet, welches beim Erhitzen Pyrosulfat liefert. Dieses Pyrosulfat geht nur durch längeres energisches Glühen in das normale Sulfat über, so dass man meistens zu wenig Rubidium findet, wie dies in der ersten Analyse geschehen ist.

Berechnet für RbFl:

81.8 % Rb

Gefunden:

(73.8), 80.9, 81.54 %.

Das normale Rubidiumfluorid ist in Wasser sehr leicht löslich und in seinem Verhalten dem entsprechenden Kaliumsalze ganz analog. Mit vielen Metalloidfluoriden bildet es Doppelsalze, so mit dem Borfluorid, mit dem Antimonfluorid usw. Dem Rubidium-

siliciumfluorid, einem schweren weissen, in Wasser unlöslichen Pulver, kommt die Formel Rb_2SiF_6 zu.

Berechnet:	Gefunden:
54.6 % Rb	54.3 %.

Während die Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung bimolekular ist, tritt das normale Rubidiumfluorid monomolekular auf, wie folgende Gefrierpunktsbestimmungen zeigen.

Wassermenge	Substanzmenge	Depression	M
16	0.2005	0.414°	55.7
21	0.401	0.645	56.8
26	0.6015	0.764	55.9
31	0.802	0.853	56
36	1.0024	0.906	56.8

Da das theoretische Molekulargewicht des RbF_1 104 ist, so ist das normale Salz ziemlich vollständig dissoziiert. Es entspricht also auch nach dieser Richtung völlig dem Kaliumfluorid, das in wässriger Lösung ebenfalls nach der Gleichung $\text{KFl} = \text{K}^+ + \text{Fl}^-$ dissoziiert ist, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit W. BILTZ¹ früher gefunden hat.

Während das normale Fluorid sich, wie schon erwähnt wurde, in reinem Wasser sehr leicht löst, ist es in verdünnter Flusssäure schwer löslich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich saure Rubidiumfluoride bilden.

Das einfach saure Rubidiumfluorid HRbF_2 wurde dargestellt, indem eine bestimmte Menge Rubidiumkarbonat durch reine Flusssäure neutralisiert wurde. Dann wurde ein gleiches Quantum Säure hinzugegeben und eingedampft. Nachdem der kristallinische Rückstand getrocknet war, wurde er wie das normale Rubidiumfluorid analysiert, indem er in Rubidiumsulfat verwandelt wurde.

Berechnet für HRbF_2 :	Gefunden:
68.6 % Rb	66.7 %

Der Fehler ist darauf zurückzuführen, dass das saure Rubidiumfluorid sehr energisch Wasser anzieht. In reinem Wasser ist dieses Salz relativ leicht löslich, wenn auch etwas schwieriger, wie das normale Salz. Im übrigen verhält es sich wie das entsprechende saure Kalium- und Ammoniumsalz, und greift z. B. Glas bei längerer Berührung an.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 40, 202.

Von Interesse schien es uns zu sein, das Molekulargewicht dieser Verbindung festzustellen. Hierbei waren Thermometer, Gefriergefäß usw. zum Schutze gegen die Wirkung des sauren Salzes mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen.

Wassermenge	Substanzmenge	Depression	M
15	0.2538	0.495°	63
20	0.5076	0.796	63
25	0.7614	0.881	64
30	1.0145	0.956	65.5

Dafs das Molekulargewicht von HRbFl_2 gleich 124 ist, so geht daraus hervor, dass das Molekül in wässriger Lösung ziemlich vollständig in zwei Ionen zerfallen ist, wahrscheinlich nach der Gleichung $\text{HRbFl}_2 = \text{Rb}^+ + \text{HFl}_2^-$. Das saure Rubidiumfluorid steht also der ebenfalls bimolekularen Fluorwasserstoffsäure¹ näher als dem normalen Salze.

Um zu sehen, ob sich Rubidiumfluorid auch mit mehreren Molekülen Fluorwasserstoff zu sauren Salzen vereinigen kann, wurde etwas Rubidiumkarbonat mit viel Flusssäure behandelt. Nach dem Auskochen der Kohlensäure zeigte sich auf dem Boden der Plattschale ein Salz, das fast denselben Brechungskoeffizienten wie die Lösung besitzt. Eine Analyse des getrockneten Salzes ergab 57.15 % Rb. Da das zweifach saure Rubidiumfluorid $\text{RbFl}_2 \cdot 2\text{HFl}$ 59.02 % Rb enthalten muss, das dreifach sauere $\text{RbFl}_2 \cdot 3\text{HFl}$ aber 51.9 % Rb, so besteht dieses Salz zum größten Teil aus H_2RbFl_3 und enthält einen geringen Prozentsatz H_3RbFl_4 . Das Salz hat mit der entsprechenden Kaliumverbindung grosse Ähnlichkeit, und ist z. B. wie dieses in Wasser sehr schwer löslich. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen. Die Beständigkeit dieser sauren Salze ist wider Erwarten eine ziemlich grosse. Das zweifach saure Rubidiumfluorid z. B. muss längere Zeit geglüht werden, ehe es merkliche Mengen von Flusssäure abgegeben hat. Indessen konnte es selbst durch energische Rotglut nicht erreicht werden, dass die Verbindung H_2RbFl_3 quantitativ in HRbFl_2 überging. Demnach sind die mehrfach sauren Rubidiumfluoride noch stabiler als die entsprechenden Kaliumsalze.

¹ PATERNO und PERATONER, *Re. A. L.* 6, 306.

Breslau, *Chemisches Institut der Universität*.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1905.

Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei.¹

Von

N. S. KURNAKOW und N. J. STEPANOW.

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

Ähnlich den Alkalimetallen sollten die Elemente der alkalischen Erden (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) die stark ausgeprägte Fähigkeit besitzen, mit anderen Metallen chemische Verbindungen einzugehen. Aber für die Erdalkalimetalle war die Natur derartiger Verbindungen bis jetzt sehr wenig erforscht. Einzelne Beobachtungen von CARON,² PARKINSON,³ GAUTIER,⁴ KERP,⁵ FERÉE,⁶ SCHÜRGER⁷ u. a. wiesen auf die Existenz verschiedener Verbindungen hin, doch blieb die Zusammensetzung der letzteren unbekannt.

Am zugänglichsten von den Elementen dieser Gruppe erscheint das Magnesium; die Anwendung der modernen metallographischen Methoden auf seine Legierungen wirft ein neues Licht auf dieses interessante und ausgedehnte Gebiet. Durch die Arbeiten BOUDOUARDS⁸ war eine ganze Reihe von Verbindungen des Magnesiums mit Kupfer und Aluminium aufgefunden. In einer Mitteilung an die Russische Chemische Gesellschaft⁹ zeigten wir für die Legierungen desselben

¹ Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM.

² CARON, *Compt. rend.* **48**, 440; **50**, 542.

³ PARKINSON, *Chem. Soc. Journ. [2]* **5**, 117; *Journ. prakt. Chem.* **101** (1867), 375.

⁴ GAUTIER, *Compt. rend.* **133** (1901); *Bullet. de la soc. d'encouragement* **1901**, 780.

⁵ KERP, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 32.

⁶ FERÉE, *Compt. rend.* **127**, 618.

⁷ SCHÜRGER, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 425.

⁸ BOUDOUARD, *Compt. rend.* **132** (1901), 1325; **133** (1901), 1003; **134** (1902), 1431; **135** (1902), 794; **136** (1903), 1327.

⁹ N. KURNAKOW und N. STEPANOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **34** (1902), 520.

Metalles mit Zinn und Blei die Existenz charakteristischer Verbindungen des allgemeinen Typus



Bezüglich der Verbindung Mg_2Pb finden unsere Angaben ihre Bestätigung in einer unlängst erschienenen Untersuchung GRUBES.¹

Doch bevor wir zur Darlegung der tatsächlichen Resultate vorliegender Arbeit übergehen, müssen wir noch einige allgemeine Bemerkungen bezüglich der Nomenklatur der untersuchten Substanzen machen.

Die Zeit ist vorbei, wo man an der Existenz chemischer Verbindungen zwischen Metallen zweifeln konnte. Die Klasse der „intermetallischen“ Verbindungen, wie sie NEVILLE² bezeichnet, ist jetzt genügend groß und wird ununterbrochen durch eine ganze Reihe neuer Substanzen bereichert. Bei der ständigen Beschäftigung mit derartigen Körpern stellt sich nun das dringende Bedürfnis nach einer einheitlicheren Nomenklatur für sie ein. In der Literatur finden sich schon Versuche, einigen speziellen Derivaten Bezeichnungen zu geben. So wurden z. B. die Verbindungen des Quecksilbers „Hydrargyrate“³ und „Merkurite“⁴ genannt, Derivate des Natriums „Natriate“ und „Natride“.⁵

Die Verbindungen eines gegebenen metallischen Elementes mit anderen Metallen bieten unzweifelhafte Analogie mit den Typen der entsprechenden Wasserstoffderivate. Mit besonderer Deutlichkeit kann diese Annahme an den uns bekannten Verbindungen der

Gruppe	IV	V	VI	
Typus	H_4M	H_3M	H_2M	
	Na_4Sn	Na_3As	Cu_2Sb	Na_2Te
	Mg_2Sn	Li_3Sb	ZnSb	PbTe
	Mg_2Pb	Cu_3As	NiSb	
		Cu_3Sb	NiAs	
		Au_3Sb		
		Zn_3Sb		
		Na_3Bi		

¹ GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117.

² F. H. NEVILLE, Report on the chemical compounds contained in alloys. British Association for the Advancement of Science. Bradford 1900.

³ TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 444.

⁴ BACHMETJEFF, *Journ. russ. phys. Ges.* **25** (1893), 237.

⁵ SACK, *Z. anorg. Chem.* **25** (1903), 296.

Elemente der vierten, fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems bestätigt werden.

Betrachtet man die intermetallischen Verbindungen als Derivate hydrierter Metalle oder von „Hydrogeniden“, so kann man diese ganze Klasse mit dem allgemeinen Namen „Metallide“ bezeichnen. Ähnlich den schon in der Literatur vorhandenen Bezeichnungen — „Telluride“, „Karbide“, „Phosphide“ — erhalten wir „Stannide“, „Plumbide“, „Merkuride“, „Kadmide“, „Kupride“ usw. als Benennungen für bestimmte Verbindungen des Zinns, Bleis, Quecksilbers, Kadmiums, Kupfers usw. mit anderen Metallen.

Hierbei erscheint es entsprechend der Nomenklatur der Metalloidderivate wünschenswert, den Gattungsnamen des Metalloids nach dem negativen Element, das in seine Zusammensetzung ein geht, auszuwählen. So wäre es z. B. richtiger, Verbindungen wie Cu_3Sb und KHg_2 , Trikuprostibid (Trikoproantimonid) und Kaliumdimerkurid zu nennen als Antimontrikuprid oder Dimerkurkalid.

Ausgehend von den angeführten Gesichtspunkten muss man also die in vorliegender Arbeit beschriebenen Substanzen Mg_2Sn und Mg_2Pb als Derivate der bisher unbekannten Wasserstoffverbindungen H_4Sn und H_4Pb betrachten, die für Zinn und Blei als Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems möglich sind. Diese Körper erhalten die Benennungen: Dimagnesiumstannid und Dimagnesiumplumbid.

Für die Untersuchung der Natur der Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei erwiesen sich als besonders geeignet: 1. die Methode des Schmelzens und 2. die Untersuchung der Mikrostruktur. Diese beiden Methoden ergaben unter sich vollkommen übereinstimmende Resultate.

I. Bestimmung des Schmelzdiagramms.

Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde die folgende Methode für die Darstellung der Magnesiumlegierungen ausgearbeitet. Bei Temperaturen unter $300-350^\circ$ (bei einem Mg-Gehalt bis zu 10—15 Atomprozenten) wurde das Zusammenschmelzen in einem eisernen Tiegel unter einer Paraffinschicht ausgeführt. Zu reinem Zinn oder Blei wurde eine abgewogene Menge einer vorher dargestellten Legierung mit einem durch Analyse bestimmten Magnesiumgehalt zugefügt (6—7 Gewichtsprozent Mg). Nach Bestimmung der Er-

starrungstemperatur mittels des Quecksilberthermometers wurde eine Probe des Metalles genommen, mit Cerosin (Benzin) gewaschen und der Analyse unterworfen. Unter solchen Bedingungen unterscheidet sich die synthetische Zusammensetzung sehr wenig von der bei der Analyse erhaltenen, wie dies aus dem folgenden Vergleich der experimentellen Daten ersichtlich ist:

	Gewichts-% Mg	
	Synthese	Analyse
Zinnlegierungen	0.42	0.41
	0.85	0.73
	1.80	1.20
	1.64	1.51
	1.81	1.76
	1.83	1.78
Bleilegierung	2.04	1.97

Bei Temperaturen oberhalb 300—350° wurde, um die Metalle vor Oxydation zu schützen, ein geschmolzenes und sorgfältig entwässertes Gemisch von Chlorkalium und Chlormagnesium, beide zu gleichen Teilen genommen, angewandt. Ein solches Gemisch entspricht dem des Kristallwassers beraubten Karnallit. Es muß bemerkt werden, daß das im Handel käufliche Stalsfurter Mineral bei den Schmelzen keine zufriedenstellenden Resultate gab, wegen seines Gehaltes an schwefelsauren Salzen, die mit dem metallischen Magnesium in Wechselwirkung treten. Das künstlich hergestellte Gemisch von reinem KCl und MgCl₂ erlaubt, quantitativ ohne besondere Verluste durch Oxydation zu arbeiten, wovon man sich unmittelbar bei der Analyse der erhaltenen Legierungen überzeugen konnte.

Das Karnallitgemisch wurde in einem Graphittiegel auf einer Gebläseflamme geschmolzen und allmählich die abgewogene Menge Magnesium (aus der Aluminium-Magnesium-Fabrik Hemelingen bei Bremen) zugefügt; das Metall schmolz bei vorsichtigem Umrühren mit einem eisernen Draht, und nunmehr wurde sogleich die nötige Menge Zinn oder Blei zugegeben.

Eine Probe zur Analyse wurde mit Hilfe eines Nickellöffels genommen, der vorher in der leuchtenden Flamme eines Gasbrenners mit einer Schicht Rufs bedeckt war. Unter diesen Bedingungen klebte der Regulus nicht an dem Löffel fest. In der entnommenen

Probe wurde gewöhnlich das Magnesium auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, und zur Kontrolle wurde für einige Proben auch noch der Zinn- (oder Blei-) Gehalt bestimmt.

Vor der Analyse wurde die Probe sorgfältig durch Abfeilen von der anhaftenden Karnallitschicht gereinigt; indessen ergab die Analyse zuweilen eine etwas gröfsere Menge Magnesium, als nach der synthetischen Berechnung genommen war. Diesen Umstand kann man dadurch erklären, dass der Karnallit ins Innere der Probe eindrang, besonders bei magnesiumreichen Legierungen.

Obgleich hier die Abweichungen von der synthetischen Zusammensetzung bemerkenswerter sind als für die bei niedrigen Temperaturen unter einer Paraffinschicht hergestellten Legierungen, so sind sie doch im allgemeinen nicht groß, wie dies eine Zusammenstellung der Daten der Synthese und Analyse zeigt.

	Gewichts-% Magnesium		Gewichts-% Zinn
	Synthese	Analyse	Analyse
Zinnlegierungen	5.00	5.37	94.51
	14.05	16.30	—
	20.08	21.00	78.51
	23.57	24.19	—
	29.13	28.97	71.13
	45.13	45.82	—
Bleilegierungen	Gewichts-% Magnesium		Gewichts-% Blei
	19.08	18.70	80.72
	7.28	7.20	92.27

1. Magnesium und Zinn. Auf Tabelle 1 sind die Beobachtungen über die Schmelztemperaturen des Systems Magnesium-Zinn zusammengestellt. Die erste und zweite Spalte enthalten die Nummern und die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Atomprozenten. In der dritten und vierten sind die Temperaturen des Beginnes der Kristallabscheidung und die der eutektischen Punkte angeführt.

(S. Tabelle 1, S. 182.)

Die Erstarrungstemperaturen für die Punkte Nr. 1—8 sind mit Quecksilberthermometern bestimmt. Eine Korrektur für die Unterkühlung wurde empirisch angebracht nach der Schmelztemperatur des reinen Zinns. Unter den Bedingungen des Versuches, d. h. beim

Tabelle 1.

Schmelztemperaturen der Legierungen des Zinns mit Magnesium.

Nr.	Atom-% Magnesium	Kristallisationstemperaturen		Bemerkungen
		Beginn der Kri- stallabscheidung	Eutektisches Gemisch	
1	0.00	232°	—	
2	1.96	226.5	200.5°	
3	3.45	221	201	
4	5.58	214	202	
5	6.94	209	202.5	
6	8.02	205.5	203	
7	8.12	205	203	
8	8.55	203.5	203.5	Eutektischer Punkt <i>B</i>
9	21.63	332	204	
10	31.00	450	205	
11	39.67	550	204	
12	48.36	655	—	
13	56.40	715	—	
14	60.83	760	—	
15	66.67	795	—	Maximalpunkt <i>C</i> Verbindung Mg ₂ Sn
16	75.30	755	—	
17	80.45	715	582	
18	84.80	627	575	
19	86.20	620	587	
20	88.00	580	580	Eutektischer Punkt <i>D</i>
21	93.47	620	586	
22	97.00	642	575	
23	100.00	650	—	

Schmelzen von ungefähr 50 g des Metalles in einem eisernen Tiegel unter einer Paraffinschicht, zeigte das Zinn eine um 4° niedrigere Schmelztemperatur als die wirkliche (228° anstatt 232°).

Die Punkte Nr. 8—23 sind untersucht mittels eines Pyrometers nach LE CHATELIER (Modell CARPENTIER in Paris), das Ablesungen mit einer Genauigkeit bis zu 3—5° zu machen erlaubte. Beim Graduieren des Instrumentes wurden als Fixpunkte die Schmelztemperaturen des Zinks (420°) und Antimons (630°) angenommen. Hierbei ergab sich die Schmelztemperatur des Magnesiums (aus der

Fabrik Hemelingen bei Bremen) zu 650° . Letztere Zahl stimmt vollständig mit den Daten GRUBES für dasselbe Metall überein.¹

2. Magnesium und Blei. Die Schmelztemperaturen dieses Systems sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Schmelztemperaturen der Legierungen des Bleis mit Magnesium.

Nr.	Atom-% Magnesium	Kristallisationstemperaturen		Bemerkungen
		Beginn der Kri- stallabscheidung	Eutektisches Gemisch	
1	0.0	326°	—	
2	2.0	317.5	250°	
3	4.0	308	250	
4	7.0	296	252.5	
5	10.0	283	253	
6	14.6	260	253	
7	15.73	253	253	Eutektischer Punkt L
8	50.0	450	255	
9	60.0	530	255	
10	66.67	550	—	Maximalpunkt M Verbindung Mg ₂ Pb
11	76.10	508	475	
12	80.0	475	475	Eutektischer Punkt N
13	85.0	540	475	
14	90.0	570	475	
15	95.0	615	475	
16	100.0	650	—	

Die Punkte Nr. 1—7 sind mit Quecksilberthermometern bestimmt beim Zusammenschmelzen der Metalle in einem eisernen Tiegel unter einer Schicht Paraffin. Die Temperaturkorrektionen für die Unterkühlung wurden graphisch gefunden, indem unter denselben Bedingungen des Erhitzens und mit demselben Thermometer die Schmelztemperaturen von reinem Zinn und Blei beobachtet wurden. Für die Legierungen Nr. 1—7 schwankt die erwähnte Korrektur von $7—4^{\circ}$. Die Punkte 8—16 sind mit dem Pyrometer von LE CHATELIER in Graphittiegeln unter einer Schicht Karnallit festgestellt.

¹ BOUDOUARD gibt die Schmelztemperatur des Magnesiums = 635° . *Compt. rend.* **132** (1901), 1325.

Die Änderungen der Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind für beide untersuchte Systeme graphisch wiedergegeben durch Figur 1. Die Abszissen stellen Atomprozente

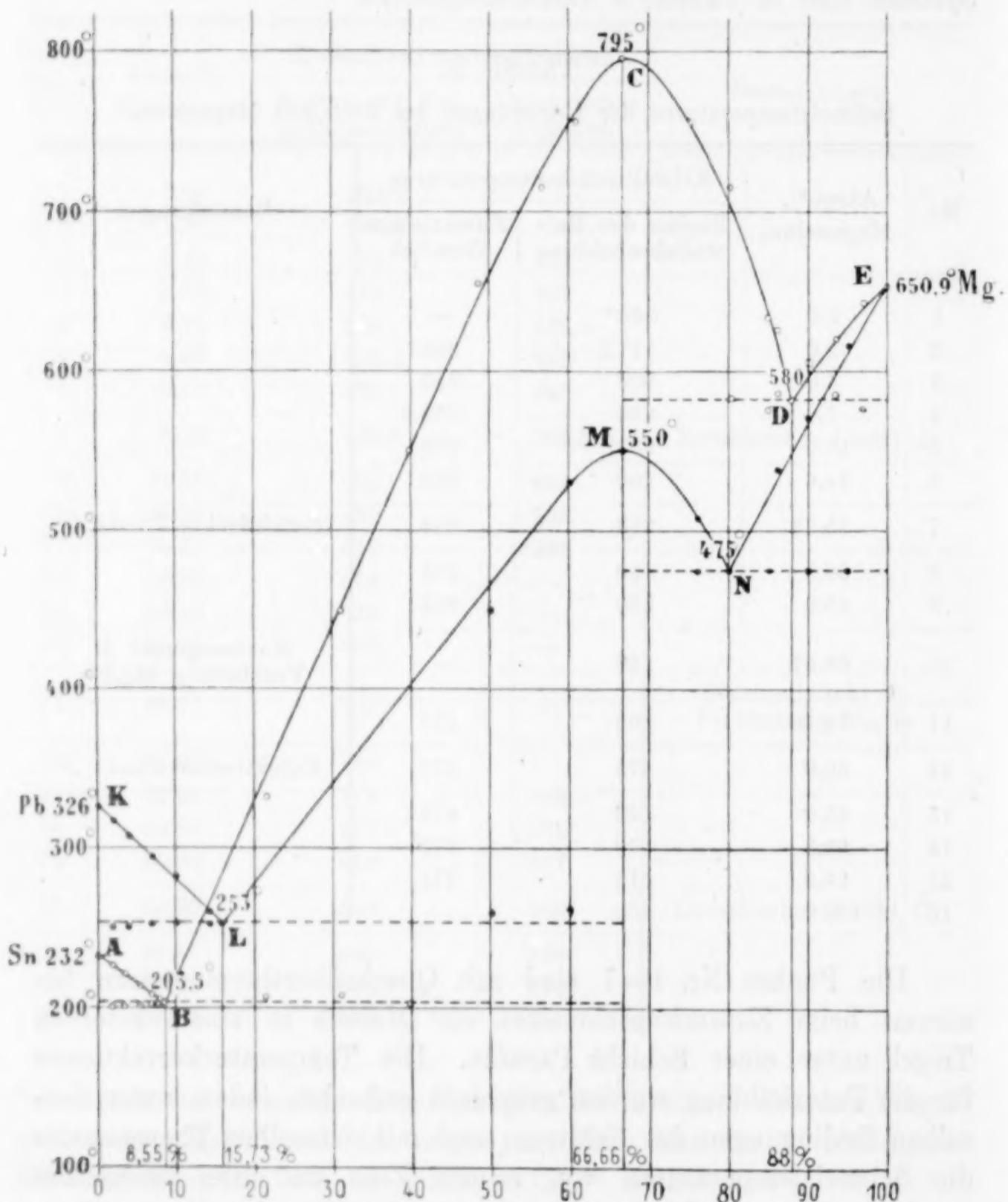


Fig. 1. Atomprozente des Magnesiums.

Magnesium dar; als Ordinaten sind die Schmelztemperaturen abgetragen, und zwar die Anfangstemperaturen der Abscheidung der Kristalle und des eutektischen Gemisches.

Die Kurve $A B C D E$ entspricht der Schmelzbarkeit der Zinn-

legierungen. Wie ersichtlich, besteht sie aus drei Abschnitten, *AB*, *BCD* und *DE*, denen die folgenden besonderen Punkte des Diagrammes entsprechen:

	Atom-% Mg	Temperatur in °
Eutektischer Punkt <i>B</i>	8.55	203.5
Dystektischer Punkt <i>C</i>	66.67	795
Eutektischer Punkt <i>D</i>	88.00	580

Die Seitenabschnitte *AB* und *DE* erscheinen als fast gerade Linien; der erste von ihnen entspricht der Kristallisation von Zinn, der zweite der von Magnesium. Wenn wir die atomaren Erniedrigungen der Schmelztemperatur des Zinns auf 1 Atom Magnesium, gelöst in 100 Atomen Zinn, beziehen, so erhalten wir für die Punkte 2—8 (Tabelle 1) des Abschnittes *AB*:

Nummer der Punkte	Atomare Erniedrigung in °
2	2.75 ¹
3	3.08
4	3.0
5	3.08
6	3.04
7	3.05
8	3.05

Diese Werte stimmen nahezu mit der theoretischen Gröfse 3.0° für die nach der VAN'T HOFFSchen Formel berechnete Atomdepression des Zinns und deuten auf die Abwesenheit fester Lösungen von Zinn in Magnesium hin. Als Stütze der letzteren Schlussfolgerung erscheint der Umstand, daß der zweite (eutektische) Haltepunkt bei der Temperatur 203.5° für alle Punkte des Abschnittes *AB* deutlich zu beobachten war.

Als charakteristischer Teil des Zinn-Magnesium-Diagrammes erscheint der Zweig *BCD*, der der Bildung der bestimmten chemischen Verbindung Mg_2Sn entspricht. Die Zusammensetzung des dystektischen Punktes *C* entspricht innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches dem Atomverhältnis $Mg : Sn = 2 : 1$. Die Schmelztemperatur der Substanz $Mg_2Sn = 795^{\circ}$ liegt sogar höher als die Schmelztemperatur des Magnesiums (650°), welches die am schwersten

¹ HEYCOCK und NEVILLE geben für die verdünnten Lösungen des Mg in Zinn die atomare Erniedrigung = 2.76°. *Chem. Soc. Journ.* 57, 392.

schmelzbare Komponente des Systems darstellt. Eine solche Eigentümlichkeit weist auf das Auftreten einer starken chemischen Affinität bei der Bildung von Mg_2Sn hin und nähert diese Verbindung den Wismutiden, Plumbiden und Merkuriden der Alkalimetalle (KHg_2 , Na_2Bi , Na_2Pb).¹

Die Natur des Magnesiums als eines Elementes der Erdalkaligruppe offenbart sich deutlich in dem Verhalten des Magnesiumstannids zu der Luftfeuchtigkeit; indem sie mit letzterer reagiert, wird diese Verbindung allmählich dunkel und zerfällt in ein schwarzes Pulver, das aus einem Gemisch metallischen Zinns mit einem Hydrat des Magnesiumoxyds besteht. Aber beim Aufbewahren in trockener Luft und in geschlossenen Gefäßen beschränkt sich die erwähnte Wechselwirkung auf einen bläulichgrauen Anflug an der Oberfläche der Kristalle. In diesem Zustande kann das Magnesiumstannid einige Jahre lang aufbewahrt werden.

Infolge der gut ausgeprägten Spaltbarkeit der Verbindung Mg_2Sn erscheinen die Zinn-Magnesium-Legierungen spröde und können bei beträchtlichem Gehalt an dieser Substanz leicht zu Pulver zerstoßen werden.

Herr P. Ssuschtschinski führte mit großer Zuvorkommenheit in dem mineralogischen Institut der Universität St. Petersburg die kristallographische Untersuchung der Verbindung Mg_2Sn aus und teilte uns das folgende darüber mit:²

„Das Dimagnesiumstannid Mg_2Sn stellt dichte Massen dar, die aus einem Kristallaggregat von stahlgrauer Farbe mit Stich ins Zinnweisse bestehen. Dieses Aggregat besitzt vollständige Spaltbarkeit, wobei die Spaltflächen starken Metallglanz zeigen. Die nähere Untersuchung lehrte, dass oktaedrische Spaltbarkeit vorlag, und in dem Winkel eines der Stücke wurden oktaedrische Kristalle in paralleler Lage³ gefunden. Die Kristalle sind nicht größer als ein Millimeter und geben bei den Messungen gute Reflexe. Der Winkel des Oktaeders wurde erhalten zu $70^\circ 33'$ (Mittel aus 14 Messungen, die

¹ N. Kurnakow, *Journ. russ. chem. Ges.* 31 (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 461.

² P. Ssuschtschinski, *Zeitschr. f. Kristallographie* 38 (1903), 265.

³ Eine Kette solcher Oktaeder ist sehr ähnlich dem, was auf Fig. 4 Tafel XI in der *Zeitschr. f. Kristallographie* 3 (1879), 493. (W. Brögger, Zwei Hüttenerezeugnisse) abgebildet ist, die Kristalle einer Legierung des Bleis mit Silber darstellt.

zwischen $70^{\circ}29'$ und $70^{\circ}37'$ schwanken). Die Härte der Kristalle ist gleich 3.5. Ihr Strich ist metallisch grau.

Das spezifische Gewicht von Mg_2Sn bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ ist gleich 3.591.

Die Härte der chemischen Verbindung Mg_2Sn (3.5) übertrifft wesentlich die entsprechenden Größen für die sie zusammensetzenden Metalle. Nach Daten RYDBERGS¹ ist die Härte des Magnesiums gleich 2.0, die des Zinns gleich 1.8.

Ganz analog dem oben beschriebenen Diagramm ist die Schmelzkurve *KL MNE* für das System Magnesium-Blei konstruiert (Figur 1). Das Diagramm besteht aus drei Teilen: *KL*, *L MN* und *NE*. Im Gebiete des Abschnittes *KL* findet Abscheidung von Blei statt; Zweig *NE* entspricht der Kristallisation von Magnesium. Die nach den Daten des Abschnittes *KL* bestimmte mittlere atomare Erniedrigung des Bleis beim Auflösen von Magnesium in ihm ist gleich 4.4° ; sie weicht stark ab von der theoretischen Größe 6.5° , die für Blei nach der Formel VAN'T HOFFS gefunden wird. Augenscheinlich hängt diese Abweichung nicht mit der Bildung fester Lösungen zusammen, weil der eutektische Punkt *L* selbst bei den kleinsten Konzentrationen des Magnesiums in Blei beobachtet werden kann.

Der dystektische Punkt *M* (Schmelztemperatur 550°) des Zweiges *L MN* ist sehr deutlich ausgeprägt, liegt jedoch in diesem Diagramm schon niedriger als die Schmelztemperatur des Magnesiums. Wie bekannt, tritt der saure Charakter der Elemente der ungeraden Reihen in der vierten Gruppe des periodischen Systems (Si, Ge, Sn, Pb) allmählich nach Maßgabe der Zunahme des Atomgewichtes zurück. Im Zusammenhang damit steht das Fallen der Schmelztemperatur der Verbindung Mg_2Pb (550°) im Vergleich mit der entsprechenden Größe für Mg_2Sn (795°). Je ausgeprägter die metalloiden (sauren) Eigenschaften des sich mit dem Magnesium verbindenden Elementes sind, desto höher liegt das beobachtete Maximum der Schmelztemperatur des erhaltenen Metalloids.

Mit der Luftfeuchtigkeit reagiert die Verbindung Mg_2Pb weit leichter als Mg_2Sn , wobei sie allmählich in ein schwarzes Pulver zerfällt. Diese Eigenschaft der Blei-Magnesium-Legierungen wurde schon von PARKINSON beobachtet und in der letzten Zeit ausführlicher von GRUBE untersucht.

¹ RYDBERG, Zeitschr. phys. Chem. 33 (1900), 353.

II. Mikrostruktur der Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei.

Die angeführten Daten zeigen in jedem der untersuchten binären Systeme die Existenz einer bestimmten chemischen Verbindung, die nach dem Typus Mg_2R , wo $R = Sn$ und Pb , gebaut ist. Je nach der Zusammensetzung muß eine erstarrte Magnesiumlegierung ein mechanisches Gemenge der einen der genannten Verbindungen mit einem Überschuß der einen oder der anderen Komponente des Systems, z. B. Magnesium oder Zinn, darstellen. Diese Folgerung aus dem Schmelzdiagramm findet volle Bestätigung in der Untersuchung der Mikrostruktur. Dank dem scharfen Unterschied zwischen den Eigenschaften der Verbindung und der sie zusammensetzenden Metalle treten die Veränderungen in der Struktur hier mit ungewöhnlicher Übersichtlichkeit hervor. Die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei erscheinen unzweifelhaft als die einfachsten und typischen Repräsentanten der Systeme aus zwei Komponenten, die unter sich nur eine chemische Verbindung bilden.

Mit besonderer Leichtigkeit können die mikrographischen Beobachtungen bei den an der Luft beständigeren Zinnmagnesium-Legierungen vorgenommen werden. Die letzteren ergeben bei Innenhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln sehr schöne Präparate für das Mikroskop.

Die Operation des Schleifens wurde meistenteils auf einem Schleifstein mit Handbetrieb (von der Firma Schuchart und Schütte) mit vertikalem Kreis ausgeführt. Zuerst wurde die Oberfläche auf einer Karborundscheibe präpariert, dann folgten zwei grobe Sorten Schmirgelpapier (Nr. 01 und 02); danach wurde der Schliff nacheinander auf vier dünnsortigen Nummern Schmirgelpapier aus der Fabrik von Fortaine in Paris (03, 04, 05 und 06) überarbeitet. Die endgültige Politur wurde mit Hilfe feingemahlenen Schmirgels vorgenommen, der zusammen mit Wasser auf mit Sämischi-Leder bespannte metallische Scheiben aufgetragen wurde. In unserem Laboratorium werden meistenteils die drei folgenden Schmirgelsorten hergestellt:

1. 45-Minuten-Schmirgel, der sich aus einem Gemisch des käuflichen Schmirgels mit Wasser nach vorhergehendem Klären im Verlaufe von 45 Minuten absetzt. Nach Verlauf dieses Zeitraumes wird die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatz (der weggeworfen

wird) abgegossen, zwei Stunden stehen gelassen und die auf dem Boden des Gefäßes befindliche Substanz gesammelt.

2. 2-Stunden-Schmirgel schlägt sich im Verlauf von 8 Stunden aus der nach der vorhergehenden Operation erhaltenen Flüssigkeit nieder.

3. 8-Stunden-Schmirgel wird im Verlaufe von 24 Stunden aus dem von der 2-Stunden-Sorte abgegossenen Wasser abgelagert.

Gewöhnlich schien schon nach dem Polieren auf dem 8-Stunden-Produkt der Schliff für die Zwecke der Mikrophotographie geeignet; nötigenfalls wurde eine endgültige Überarbeitung der Oberfläche mittels fein gemahlenen auf Sämischem Leder aufgetragenen Saflors vorgenommen.

Was das Ätzen der Legierungen des Magnesiums mit Zinn betrifft, so konnten die Operationen stark vereinfacht werden. Meistenteils genügte schon die Feuchtigkeit der Lederscheibe vollkommen, den Schliff mit einer Oxydschicht zu bedecken. Die Strukturelemente mit einem beträchtlicheren Gehalt an Magnesium sind hierbei stärkeren Oxydationen unterworfen und bleiben dunkel. Zur Erzielung einer vollkommenen Zeichnung bei den Legierungen, die aus einem Gemisch metallischen Magnesiums mit der Verbindung Mg_2Sn (der Teil *CDE* des Diagrammes, Figur 1) bestehen, wurden die von der Feuchtigkeit angeätzten Schlitte auf trockenem Leder mit Saflor abgerieben. Die härtere und an der Oberfläche hervortretende Verbindung Mg_2Sn wird hierbei weiss, während das metallische Magnesium die dunkle Färbung beibehält.

Bei den Substanzen, die der Abscheidung von Mg_2Sn im Gemisch mit metallischem Zinn entsprechen (Teil *ABC* des Diagrammes, Figur 1), geht die Sache noch einfacher. Beim Polieren auf der feuchten Lederscheibe wird nur Mg_2Sn oxydiert, das metallische Zinn bleibt unverändert. Nur in seltenen Fällen mußte zu energetischerem Ätzen mit schwacher Essigsäure geschritten werden.

Die oben beschriebenen Methoden sind durchaus nicht anwendbar zur Erzielung von Schlitten der Blei-Magnesium-Legierungen. Bei beträchtlichem Gehalt an der Verbindung Mg_2Pb in der Probe ist die Wirkung des Wassers während des Polierens auf der feuchten Scheibe hier über die Maßen heftig und zerstört die Oberfläche. In diesen Fällen muß man nach dem Bearbeiten mit Schmirgelpapier die Politur auf trockenem, auf eine Lederscheibe mittels Vaselin aufgetragenem Schmirgel beenden.

Auf Zeichnung 1—11 der Tafeln 6 und 7 sind die Mikro-

gramme der Legierungen des Magnesiums mit Zinn dargestellt. Alle Zeichnungen sind nach wachsendem Zinngehalt geordnet.

Nr. 1, 2 und 3 geben Schritte wieder, die dem Zweige *ED* (Fig. 1) entsprechen, auf dem die Anfangskristallisation durch die Abscheidung metallischen Magnesiums charakterisiert ist. Die dunklen Stellen sind die Magnesiumkristalle, die hellen Teile die Verbindung Mg_2Sn . Schliff Nr. 1 (2.25 Atomprozent Sn) besteht fast ausnahmslos aus Körnern Magnesiums mit kleinen dünnen Adern der eutektischen Masse. In Nr. 2 (6.26 Atomprozent Sn) sind dunkle Dendriten von Magnesium sichtbar; die Zwischenräume zwischen diesen sind mit dem schön ausgebildeten Eutektikum angefüllt, das aus abwechselnden Schichten Magnesium und Stannid Mg_2Sn besteht. Schon hier tritt die außerordentlich charakteristische, blätterig-federige Struktur dieses durch regelmäßige Trennungslinien unterbrochenen eutektischen Gemisches hervor. Auf Bild Nr. 3 (8 Atomprozent Sn) werden einzelne Kristallite Magnesium in Gestalt hexagonaler, in die eutektische Masse eingeschlossener Sterne von schwarzer Farbe beobachtet.

Schliff Nr. 4 entspricht dem eutektischen Punkt *D* (12 Atomprozent Sn) und kann als typisches Beispiel für Bildungen ähnlicher Art dienen. Abwechselnde dunkle und weiße Schichten des metallischen Magnesiums und des Stannids gaben eine ungewöhnlich durchsichtige und schöne Zeichnung. Die für das Magnesium-Eutektikum charakteristischen Trennungslinien treten sehr deutlich hervor.

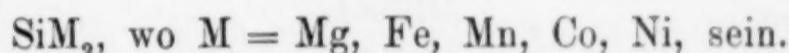
Auf den Photogrammen 5, 6, 7, 8 und 9 ist die Struktur der Legierungen auf dem Zweige *DC* dargestellt, der der Kristallisation der Verbindung Mg_2Sn entspricht. Letztere Substanz scheidet sich in Form weißer Kristallite des regulären Systems aus, deren Menge mit der Annäherung an den Punkt *C* mit der maximalen Schmelztemperatur (33.3 Atomprozent Sn) wächst. In ganz entgegengesetztem Verhältnis ändert sich die Menge des zweiten Strukturelements der Schritte des aus dem Gemisch Mg und Mg_2Sn zusammengesetzten Eutektikums. In Legierung Nr. 9, die 8.33 Atomprozent Sn weniger enthält als dem dystektischen Punkt *C* entspricht, wird ein beträchtlicher Teil des Schließfeldes von den Abscheidungen des Stannids Mg_2Sn eingenommen.

Die Bilder Nr. 10 und 11 (Tafel 7) gehören dem Zweige *CB* des Schmelzdiagramms an (50 und 67 Atomprozent Sn). Die sich anfänglich ausscheidenden Kristalle der Verbindung Mg_2Sn sind hier

beim Ätzen schwarzgefärbt, während das Zinn seine weisse Schattierung behielt. Die eutektische Struktur der die Zwischenräume füllenden Masse (Gemisch von Zinn mit Mg_2Sn) ist nicht so deutlich ausgeprägt wie in den vorhergehenden Mikrogrammen. Das weiche Zinn kann offenbar beim Schleifen nicht so eine vollendete Zeichnung geben, wie wir sie bei den härteren Bestandteilen der Legierung bekommen. Nichtsdestoweniger tritt auf den Schliffen Nr. 10 und 11 die Ungleichförmigkeit der weissen Zinnmasse vollkommen hervor.

Mikrogramm Nr. 12 (Tafel 6) gibt die Struktur der Legierung mit 80 Atomprozenten Magnesium und 20 Atomprozenten Pb wieder, die dem Zweige MN des Schmelzdiagrammes (siehe Figur 1) angehört. Die Zeichnung ist erhalten durch Polieren unter Anwendung trockenen Schmirgels mit Vaseline. Die härteren Kristalle des Plumbids Mg_2Pb treten reliefartig inmitten der eutektischen Masse hervor, die aus Mg_2Pb und Magnesium besteht; letzteres Metall ist dunkler gefärbt. Es ist unschwer zu sehen, daß sich in der Struktur der Bleilegierungen dieselben Verhältnisse wiederholen, die wir für das vorher beschriebene System Zinn-Magnesium beobachtet haben.

Die nächsten Analogen der Verbindungen Mg_2Sn und Mg_2Pb werden die Siliciummetalle (Silicide) von der allgemeinen Formel:



Als Derivat des Wasserstofftypus SnH_4 erscheint auch das Stannid Na_4Sn , das von LEBEAU¹ bei der Behandlung einer Zinnlegierung mit überschüssigem Natrium mittels flüssigen Ammoniaks erhalten wurde.

Der stark elektropositive Charakter des Magnesiums zeigt sich in seiner ungewöhnlich entwickelten Fähigkeit zur Bildung verschiedener „Metallide“. Das Magnesium ruft in den sich mit ihm vereinigenden Elementen verborgene Affinitäten wach, die sonst nicht hervortreten. So gibt es z. B., indem es mit Sn, Pb und Bi in Verbindung tritt, charakteristische Derivate Mg_2Sn , Mg_2Pb und Mg_3Bi_2 ,² die nach dem Typus bisher unbekannter Wasserstoffverbindungen SnH_4 , PbH_4 und BiH_3 gebaut sind.

¹ LEBEAU, *Compt. rend.* **130** (1900), 502.

² Nach Beobachtungen von Herrn N. J. STEPANOW in unserem Laboratorium entspricht der Verbindung Mg_3Bi_2 ein dystektischer Punkt in dem Schmelzdiagramm des Systems Wismut-Magnesium.

Die dem Magnesium in ihrem chemischen Charakter verwandten, aber sauren Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems, das Zink und Kadmium, sind schon in beträchtlichem Grade der genannten Fähigkeit beraubt. Ihr Verhalten zu Zinn, Blei und Wismut ist gegenwärtig ziemlich ausführlich erforscht, doch finden wir in diesen Systemen keine Anzeichen für die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1905.

Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen III.¹

Von

W. HERZ und M. KNOCH.

Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Glyzerin-Wassergemengen.

Das zu den Versuchen benutzte Calciumhydroxyd war aus Marmor hergestellt und von KAHLBAUM bezogen worden. Bei den höchsten Glyzerinkonzentrationen setzte sich das überschüssige Calciumhydroxyd nur sehr schwer ab und war auch nach dreiwöchentlichem Stehen noch nicht völlig zu Boden gesunken, so dass diese Versuche keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen. Die Bestimmung erfolgte durch Titration. Die, wie in unserer zweiten Mitteilung (S. 267), geschriebenen Zahlen beziehen sich auf 25°.

G	$\frac{1}{2}$ Ca(OH) ₂	$s_{25/4}$
0	4.3	1.0003
7.15	8.13	1.0244
20.44	14.9	1.0537
31.55	22.5	1.0842
40.95	40.1	1.1137
48.7	44.0	1.1356
69.2	95.8	1.2072

Die Löslichkeit steigt also mit wachsendem Glyzeringehalt sehr bedeutend. Die Löslichkeitsbestimmung in reinem Wasser zeigt mit früheren Angaben nach DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie Übereinstimmung.

In unseren beiden vorhergehenden Abhandlungen mit gleichem Titel haben wir mehrmals auf die von BODLÄNDER² angegebene empirische Konstante für Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen

¹ Die erste Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **41**, 315; die zweite Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **45**, 262.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **7**, 308.

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$$

hingewiesen und sie in passenden Fällen ausgerechnet. Geeignet hierfür waren allein diejenigen Beispiele, bei denen der Bodenkörper nur in einem der beiden Lösungsmittel löslich ist. Der BODLÄNDERSCHE Ausdruck war einige Male konstant gewesen, in anderen Fällen war aber von einer Konstanz keine Rede.

Bei der kritischen Betrachtung des von uns gesammelten Tat-sachenmaterials fiel uns auf, daß man eine annähernde Konstanz besonders für die Löslichkeitsgemenge mittlerer Konzentrationen durch Berechnung des Ausdruckes

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W}$$

erhält, wobei S die in 100 ccm Lösung befindliche Substanzmenge, A die entsprechende Aceton- oder Glyzerinmenge und W die entsprechende Wassermenge in Grammen darstellt. Dieser Ausdruck behält seine Geltung auch für die Fälle, wo der zu lösende Stoff in beiden Lösungsmitteln löslich ist.

In den folgenden beiden Tabellen, die aus den in unseren beiden vorhergehenden Arbeiten angegebenen Löslichkeiten berechnet sind, stehen unter G die Grammprozente Glyzerin im Lösungsmittel und unter der chemischen Formel die Werte von

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W}$$

für den durch die Formel ausgedrückten Körper.

Tabelle I.

G	KBr	KCl	NaCl	NH_4Cl
0	33.5	23.2	23.4	22.3
13.28	34.1	26.6	28.8	25.3
25.98	34.1	28.9	29.5	27.3
45.36	32.3	30.0	30.4	28.1
54.23	30.5	29.2	29.5	27.3
83.84	16.5	16.8	16.8	15.8

Tabelle II.

<i>G</i>	$C_4H_8O_4$	$B(OH)_3$	<i>J</i>	$Ca(OH)_2$
7.15	12.45	11.1	6.9	7.1
20.44	23.0	20.4	17.3	17.4
31.55	24.9	24.9	23.3	23.6
40.95	27.4	27.4	26.6	27.0
48.70	28.2	28.3	28.0	28.4
69.20	24.5	24.3	25.1	25.4

Diese Zahlen erweisen bei den Haloidsalzen eine ungefähre Konstanz in Lösungen von 0% Glyzerin bis etwa 55% Glyzerin. Außerdem ist in allen Fällen ein Gang vorhanden, der über ein Maximum führt. Beachtenswert ist die Übereinstimmung der Zahlen für die drei Chloride. Ähnlich liegen die Verhältnisse in Tabelle II für einen Glyzeringehalt von etwa 20—70%. Hier stimmen die Zahlen für die beiden Säuren untereinander und für Jod und Calciumhydroxyd überein.

In Tabelle III stehen unter *A* die Kubikzentimetermenge Aceton in 100 ccm Lösungsmittel und unter der chemischen Formel die Werte des obigen Ausdruckes für die entsprechende Verbindung.

Tabelle III.

<i>A</i>	$B(OH)_3$	NH_4Cl	Rohrzucker	KBr
10	—	23.4	—	—
20	16.3	24.2	27.6	31.5
30	20.3	24.8	27.1	31.8
40	23.9	24.8	26.6	28.9
45	—	—	26.0	—
50	26.5	Schichtbildung	Schichtbildung	26.9
60	22.9			24.2
70	20.2			20.5
80	17.2			15.6

Die Zahlen für Borsäure, Chlorammonium und Rohrzucker zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Zahlen in Tabelle I und II. Bei Bromkalium ist die Übereinstimmung am allerschlechtesten.

Wir haben auch für die von BODLÄNDER (l. c.) bestimmten Löslichkeiten in Alkohol-Wassergemengen den Ausdruck

$$\frac{(S + A) \cdot W}{S + A + W}$$

berechnet und innerhalb recht weiter Grenzen eine genügende Übereinstimmung gefunden.¹

Dagegen zeigt unser Ausdruck gar keine Konstanz — ebenso wenig wie der BODLÄNDERSCHE — bei der Lösung von Baryumhydroxyd in Aceton-Wassergemengen und von Quecksilberjodid in Alkohol-Wassergemengen. Im erstenen Falle handelt es sich wahrscheinlich um eine Anomalie infolge des Kristallwassergehaltes; im anderen Falle sind die Versuche deswegen für die Ausrechnung nicht geeignet, weil die Löslichkeiten des Quecksilberjodids nur für stark alkoholische Gemenge gut bestimmbar sind und nicht für die Löslichkeitsgemenge mittlerer Konzentration, die für den obigen Ausdruck vornehmlich in Betracht kommen.

Inwieweit dem Quotienten

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W}$$

eine reale Bedeutung zukommt, ist auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials noch nicht zu sagen. Dazu sind weitere Versuche — auch bei wechselnden Temperaturen — nötig, über die hoffentlich später berichtet werden kann.

¹ Ausführlicheres siehe in der demnächst erscheinenden Dissertation von M. KNOCH, Breslau.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, den 22. Juni 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.

Über basische Substitutionen in den Zeolithen.

Von

F. W. CLARKE.¹

Während der vergangenen 7 oder 8 Jahre sind in dem Laboratorium der United States Geological Survey eine Reihe von Untersuchungen über die Konstitution der natürlichen Silikate ausgeführt worden. Einige bemerkenswerte Resultate wurden gewonnen, aus denen sich jetzt erkennen lässt, dass die zeolithischen Mineralien einen hohen Grad von chemischer Plastizität besitzen. Natrium und Calcium können aus ihnen leicht entfernt und durch andere Metalle oder basische Radikale ersetzt werden. Einige der bemerkenswerteren Beispiele dieser Reaktionen sind bereits mitgeteilt worden. Im Survey Bulletin 207 z. B. ist eine Anzahl von Ammoniaksubstitutionsprodukten beschrieben worden, wie Ammoniumnalcim, Ammoniumnatrolith usw. Im Bulletin 262 sind Mitteilungen gemacht über Silber- und Thalliumsalze von ähnlichem Charakter und die Liste könnte fast bis ins Unendliche fortgesetzt werden. Ein grosses neues Feld der Forschung liegt offen, welches nicht leicht erschöpft werden kann.

Neben den bereits erwähnten Verbindungen sind eine Reihe von interessanten Natrium-, Strontium- und Baryumderivaten während der letzten Jahre von Herrn H. C. Mc NEIL dargestellt und untersucht worden. Seine Arbeit wird im einzelnen später mitgeteilt werden. Die vorliegende Notiz gibt nur einen Überblick über seine Resultate, sowie die theoretische Diskussion. Einige Versuche des Herrn STEIGER werden gleichfalls zu Vergleichszwecken und zur Illustration der Art der Beobachtungen zitiert.

¹ Aus den „Proceedings of the Washington Academy of Science“ (Juni 1905) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Das Mineral Analcim ist besonders zu Umwandlungen geneigt, und hat sehr leicht Substitutionsderivate gegeben, nämlich die folgenden:

Analcim	NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O
Ammoniumanalcalcim . . .	NH ₄ AlSi ₂ O ₆
Silberanalcalcim . . .	AgAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O
Thalliumanalcalcim . . .	TlAlSi ₂ O ₆
Strontiumanalcalcim . . .	SrAl ₂ Si ₄ O ₁₂
Baryumanalcim . . .	BaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ .

Die Ammonium-, Silber- und Thalliumverbindungen, die Herr STEIGER hergestellt hat, sind alle gut definiert und stabil. Sie wurden dargestellt durch Erhitzen von Analcim mit Ammoniumchlorid auf 350°, oder durch Schmelzen von Analcim mit Silber- oder Thalliumnitrat, wobei die Reaktionstemperaturen ziemlich niedrig waren. Aus diesem Grunde fand kaum oder überhaupt keine Zersetzung der ursprünglichen Molekel statt. Die von Herrn Mc NEIL dargestellten Baryum- und Strontiumsalze wurden erhalten durch Schmelzen des Minerals mit Baryum- oder Strontiumchlorid und darauffolgendes Auslaugen des Produktes mit Wasser, wobei die neue Verbindung ungelöst zurückblieb. Die Temperatur zu ihrer Darstellung musste notwendig hoch gesteigert werden und infolgedessen trat geringe Zersetzung ein, so dass in der Tat in beiden Fällen Kieselsäure und Aluminium sich in überraschenden Mengen im Waschwasser fanden. Bei der Darstellung von Strontiumanalcalcim wurden so 36.2% der ursprünglichen Kieselsäure und 23.36% des Aluminiums ausgelaugt und der unlösliche Rückstand hatte die folgende Zusammensetzung; die für die ideale Formel SrAl₂Si₄O₁₂ berechneten Werte sind in der zweiten Kolumne gegeben.

Gefunden:	Berechnet:
SiO ₂ . . . 50.38 %	53.92 %
Al ₂ O ₃ . . . 26.01	22.88
SrO . . . 23.21	23.20
Cl . . . Spur	—
99.60 %	100.00 %

Das Natrium des ursprünglichen Analcims ist vollständig durch Strontium ersetzt worden, aber das erhaltene Produkt war nicht vollständig rein.

Mit Baryumanalcim ließen sich bessere Resultate erhalten, wie man aus Herrn Mc NEILS Analysen dreier verschiedener Präparate

sieht. In der letzten Kolumne ist die theoretische Zusammensetzung des Salzes angegeben.

	Gefunden:			Berechnet:
SiO ₂ . . .	43.73	45.61	45.22 %	48.54 %
Al ₂ O ₃ . . .	20.75	20.71	21.09	20.57
BaO . . .	32.95	31.86	33.02	30.89
H ₂ O . . .	2.02	1.78	0.44	—
	99.45	99.46	99.77 %	100.00 %

Hier hat wieder vollständiger Ersatz des Natriums stattgefunden und es zeigt sich bedeutende Annäherung an den wirklichen Baryum-analcim in den Analysen.

Stilbit, ein Calciumaluminiumsilikat, ist gleichfalls sorgfältig untersucht worden. Herr STEIGER hat das Ammonium- und Thalliumderivat, Herr Mc NEIL das Natriumderivat durch Schmelzen des Minerals mit Natriumchlorid dargestellt. Folgendes sind die Analysergebnisse:

	STEIGER Stilbit	STEIGER NH ₄ -Salz	STEIGER Tl-Salz	Mc NEIL Na-Salz	Mc NEIL Na-Salz
SiO ₂	55.41	60.73	36.75	65.58	64.49
Al ₂ O ₃	16.85	18.31	11.74	20.21	19.91
Fe ₂ O ₃	0.18	—	—	—	—
MgO	0.05	—	—	—	—
CaO	7.78	1.66	0.68	0.79	1.02
Na ₂ O	1.23	0.12	0.15	12.10	13.11
(NH ₄) ₂ O	—	7.83	—	—	—
Tl ₂ O	—	—	42.94	—	—
H ₂ O	19.01	10.73	7.77	—	—
Cl	—	1.18	—	1.75	1.68
	100.51	100.56	100.03	100.43	100.21
Abzuziehender O	—	0.26	—	0.40	0.38
		100.30		100.03	99.83

Wenn wir das Kristallwasser als nicht zur Verbindung gehörig betrachten, so führen die Molekularverhältnisse zu den folgenden empirischen Formeln für die wasserfreien Verbindungen. Von den beiden Natriumpräparaten ist der Mittelwert genommen und die einwertigen Basen sind mit dem allgemeinen Symbol R₂O bezeichnet.

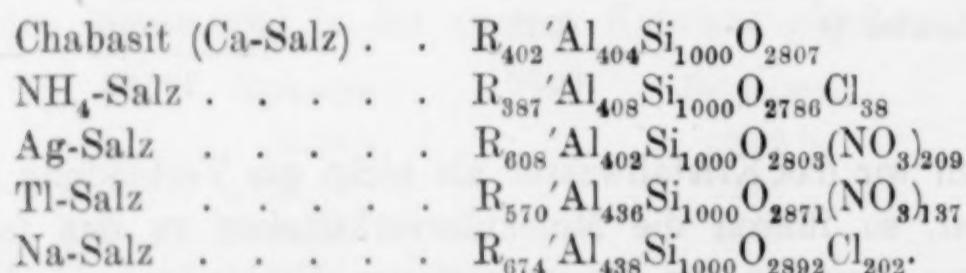
Stilbit (Ca-Salz)	R ₃₄₇ 'Al ₃₆₀ Si ₁₀₀₀ O ₂₇₃₄
NH ₄ -Salz	R ₃₇₃ 'Al ₃₅₆ Si ₁₀₀₀ O ₂₇₀₅ Cl ₃₂
Tl-Salz	R ₃₇₆ 'Al ₃₇₆ Si ₁₀₀₀ O ₂₇₅₁
Na-Salz	R ₄₀₈ 'Al ₃₆₇ Si ₁₀₀₀ O ₂₇₃₄ Cl ₃₈ .

Die Analysen zeigen deutlich den Grad der Substitution im Stilbit und die Formeln lassen erkennen, wie der ursprüngliche Typus erhalten bleibt.

Chabasit ist, wie Stilbit, im wesentlichen ein Calciumaluminiumtrisilikat, welches gleichfalls ziemlich leicht Substitutionsderivate liefert. Es hat jedoch eine bemerkenswerte Tendenz, noch andere Atome oder Atomgruppen aufzunehmen, und aus den Analysen ergibt sich demnach die Gegenwart von Chloriden oder Nitraten. Die Zahlen der folgenden Tabelle stellen einige dieser Produkte dar:

	STEIGER Chabasit	STEIGER NH ₄ -Salz	STEIGER Ag-Salz	STEIGER Tl-Salz	MC NEIL Na-Salz
SiO ₂	50.78	56.09	34.95	28.92	54.77
Al ₂ O ₃	17.18	19.49	11.89	10.75	20.36
Fe ₂ O ₃	0.40	—	—	—	—
MgO	0.04	—	—	—	—
CaO	7.84	2.01	—	0.65	1.52
Na ₂ O	1.28	0.24	0.40	0.28	17.42
K ₂ O	0.73	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ O	—	7.39	—	—	—
Ag ₂ O	—	—	39.63	—	—
Tl ₂ O	—	—	—	51.58	—
H ₂ O	21.85	13.45	6.78	4.15	0.28
N ₂ O ₅	—	—	6.64	3.54	—
Cl	—	1.35	—	—	6.92
	100.10	100.02	100.29	99.87	101.27
Abzuziehender O	—	0.30	—	—	1.56
		99.72			99.71

Aus den Molekularverhältnissen sind die folgenden Formeln für Chabasit und seine Abkömmlinge hergeleitet worden:



Die Regelmässigkeit dieser Verhältnisse wird gestört durch Gegenwart der Chlor- und NO₃-Radikale, deren Funktionen später betrachtet werden sollen. Der von Herrn MC NEIL dargestellte Baryumchabasit zeigt sogar noch grössere Unregelmässigkeiten und gleichförmige Produkte waren nicht darstellbar. Bei einem Versuch gab die Schmelze von Chabasit und Baryumchlorid beim Auslaugen

zwei Produkte, das eine glasig, das andere flockig, die sich zum Teil mechanisch trennen ließen. Ein zweites Präparat war vollständig glasig. Die Analysen dieser Produkte gaben die folgenden Werte:

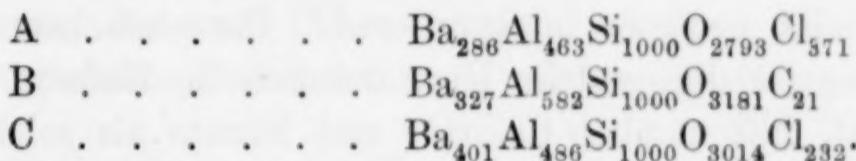
A: glasiger Teil des ersten Präparates.

B: flockiger Teil des ersten Präparates.

C: zweites Präparat.

	A	B	C
SiO ₂	43.63	43.17	39.68
Al ₂ O ₃	17.12	21.24	16.31
BaO	31.58	35.21	40.37
Cl	9.53	0.55	5.44
	101.86	100.17	101.80
Abzuhender O	2.15	0.12	1.23
	99.71	100.05	100.57

Folgendes sind die empirischen Formeln:



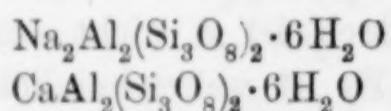
Obwohl der Ersatz der einwertigen Base durch Baryum vollständig ist, sind die Produkte doch offenbar Gemische und ihre Verhältnisse sind nicht leicht zu interpretieren. Die Tatsache, dass das chlorreiche A und das fast chlorfreie B beide aus derselben Schmelze resultierten, zeigen an, dass eine Zersetzung der Molekel stattgefunden hat. Diese Aufnahme wird bestätigt durch die Untersuchung des Laugenwassers. Im Waschwasser fand Herr Mc NEIL 15.85% der ursprünglichen Kieselsäure des Chabasits und 13.10% des Aluminiums. Das Waschwasser von C enthielt 20.3% Kieselsäure und 11.96% Aluminium. Die flockige Verbindung B nähert sich sehr roh in der Zusammensetzung einem Salz des Typus Ba₃Al₆(SiO₄)₄(Si₃O₈)₂; jedoch ist A nicht auf irgend eine rationale Formel zu reduzieren. Es ist wahrscheinlich, dass eine Reihe von Reaktionen stattfand, bei denen sich zuerst Baryumchabasit bildete, welcher dann wieder zum Teil zersetzt oder durch dauernde Einwirkung des geschmolzenen Baryumchlorids anderweitig modifiziert wurde. Die Lösungswirkung des letzteren Salzes auf Kieselsäure und Aluminium ist ganz ausgesprochen und wurde von Herrn Mc NEIL an den reinen Oxyden und Hydroxyden untersucht. Bei vier Versuchen wurden je 1 g fein gepulverte Kieselsäure 30 Minuten lang mit geschmolzenem Baryumchlorid behandelt. Beim Auslaugen und Filtrieren gingen die folgenden Mengen Kieselsäure in Lösung:

1. 0.0973 g = 9.73 %
2. 0.0592 g = 5.92 %
3. 0.0945 g = 9.45 %
4. 0.0771 g = 7.71 %.

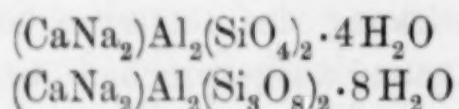
Beim Schmelzen der 1 g Al_2O_3 äquivalenten Aluminiumhydr oxydmenge mit 20 g Baryumchlorid während 30 Minuten gingen 11.15 % davon in die Waschwässer. Geglühte Tonerde jedoch wird nicht angegriffen. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass bei der Bildung und teilweisen Zersetzung der Zeolithabkömmlinge die Produkte der Zersetzung beim Auslaugen in starkem Mafse in Lösung gehen; deswegen ist regellose Zusammensetzung des Rückstandes zu erwarten, und zwar in der Art, die tatsächlich bei den Analysen vom Baryum- und Strontiumanalcim beobachtet wurde.

Die Gegenwart von Cl und NO_3 im substituierten Stilbit und Chabasit bleibt noch zu interpretieren. Die einfachste Erklärung der Tatsache ist die, welche Herr STEIGER im Bulletin 262 angenommen hat, dass nämlich Chloride und Nitrate als solche von den Rückständen zurückgehalten oder okkludiert würden. Werden diese Substanzen (Cl und NO_3) von den Analysenzahlen abgezogen, so stimmt das Verbleibende genau mit der theoretischen Zusammensetzung der Zeolithabkömmlinge überein. Diese Erklärung ist jedoch nicht die einzige mögliche. Wir können uns denken, dass neue Verbindungen gebildet werden, die analog, wenn nicht identisch, mit solchen Silikaten wie Sodalith oder Marialith sind und es ist der Mühe wert, aus diesem Gesichtspunkte die Daten zu prüfen.

Die einfachste Formel, die man dem Stilbit zuschreiben kann, wenn man alles Wasser als Kristallwasser betrachtet, stellt dieses Mineral als Gemisch der beiden isomorphen Salze:

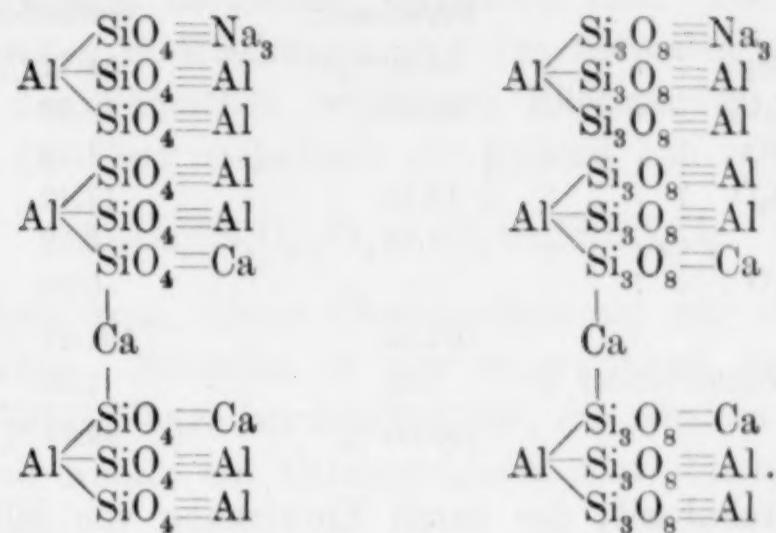


dar, wo die Calciumverbindung weit vorherrscht. Im Chabasit haben wir eine ähnliche Mischung von:

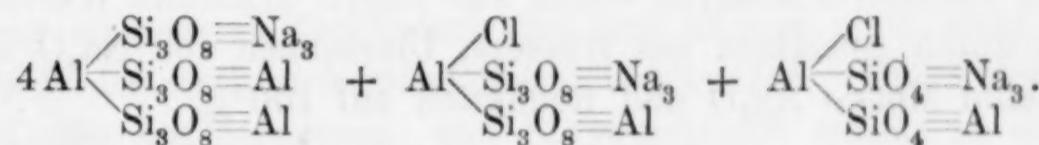


worin Calcium und Trisilikat sehr vorherrschen. Die wahren Formeln sind wahrscheinlich vielfache dieser Typen und die wasserfreien Salze werden vielleicht am besten durch die folgenden Ausdrücke

wiedergegeben, die die Salze als Isomere von Nephelin und Albit mit ihren äquivalenten Calciumverbindungen darstellen:



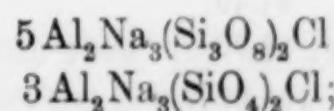
Aus derartigen Formeln lassen sich Strukturbilder verschiedener Typen ableiten, die auch Chlor enthalten können. Der von Herrn Mc NEIL dargestellte Stilbit kann so wiedergegeben werden durch:



Die letzte Molekel hierin ist gebildet durch Kieselsäureverlust aus dem ursprünglichen Trisilikatmolekel. Diese Formeln entsprechen der weiterhin angegebenen prozentischen Zusammensetzung, welcher die Mittelwerte der zwei Analysen Mc NEILS gegenübergestellt sind.

	Berechnet:	Gefunden:
SiO ₂	64.88 %	65.03 %
Al ₂ O ₃	20.05	20.06
CaO	{	0.91
Na ₂ O	} 13.72	12.60
Cl	1.74	1.71
	100.39	100.31
Abzuziehender O	0.39	0.38
	100.00 %	99.93 %

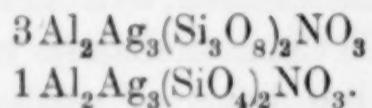
Natriumchabasit stimmt gut mit einem Gemisch der zweiten und dritten Molekel in dem angegebenen Ausdruck überein, und zwar im Verhältnis von 5:3, so dass die Formel entsteht:



deren Übereinstimmung mit den gefundenen Zahlen folgende Gegenüberstellung zeigt:

	Berechnet:	Gefunden:
SiO_3	54.90 %	54.77 %
Al_2O_3	20.67	20.36
CaO	1.52	
Na_2O	18.85	17.42
Cl	7.10	6.92
H_2O	—	0.28
	101.52	101.27
Abzuziehender O	1.52	1.56
	100.00 %	99.71 %

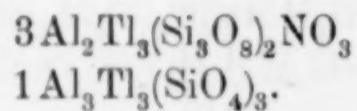
Im Silberchabasit, der durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Mineral entsteht, tritt NO_3 an Stelle von Cl ein und wir haben:



Die reduzierte Analyse wurde aus Herrn STEIGERS Werten berechnet durch Auslassen des Wassers, Umrechnen von Na_2O in die äquivalente Menge Ag_2O und Reduktion auf 100 %.

	Berechnet:	Gefunden:
SiO_2 . . .	37.39 %	36.94 %
Al_2O_3 . . .	12.67	12.57
Ag_2O . . .	43.23	43.47
N_2O_5 . . .	6.71	7.02
	100.00 %	100.00 %

Thalliumchabasit ist gleichfalls ein nitrathaltiger Abkömmling, doch war die Umwandlung weniger vollständig als beim Silbersalz. Er entspricht den Formeln:



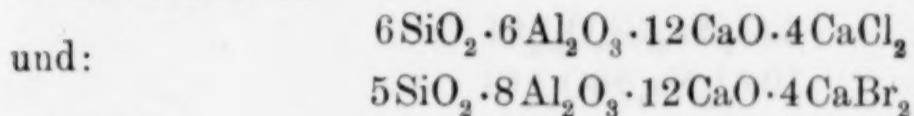
Durch Reduktion der ursprünglichen Analyse unter Ausschluss des Wassers und Umrechnung von CaO und Na_2O auf Tl_2O erhielten wir:

	Berechnet:	Gefunden:
SiO_2 . . .	28.47 %	28.46 %
Al_2O_3 . . .	10.38	10.58
Tl_2O . . .	57.49	57.48
N_2O_5 . . .	3.66	3.48
	100.00 %	100.00 %

Die Übereinstimmung war in allen Fällen ziemlich gut; sie macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass Chlor- oder Nitratderivate, wie sie die Formeln darstellen, vorhanden sind. Diese Substanzen scheinen bisweilen in Mischungen mit den normalen Abkömmlingen in den bei den Versuchen erhaltenen Rückständen vorhanden zu sein. Sogar der Baryumchabasit „C“ stimmt roh mit der Formel:

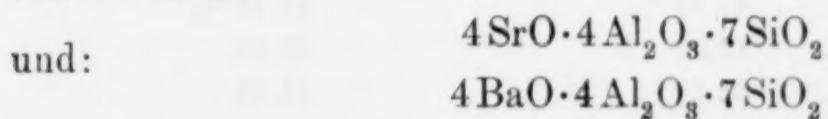


überein; jedoch kann dieser Übereinstimmung nur wenig Gewicht beigelegt werden. Nebenbei ist hier zu erwähnen, dass WEYBERG¹ neuerdings Verbindungen beschrieben hat, die erhalten wurden durch Schmelzen von Kaolin mit Calciumchlorid oder -bromid und denen er die Formeln:



zuschreibt.

Diese Substanzen haben jedoch keine augenscheinliche Beziehung zu unseren Zeolithderivaten und können auch nicht in einfacher Weise strukturrechemisch formuliert werden. Durch Schmelzen von Kaolin mit Strontium- und Baryumchlorid erhielt er die basischen Salze:



die in ihren physikalischen Eigenschaften dem Nephelin ähneln.

Aus dem Thomsonit, einem Mineral von ganz anderen Verhältnissen als Stilbit und Chabasit, sind drei Derivate dargestellt worden, deren Analysen die folgenden Werte gaben:

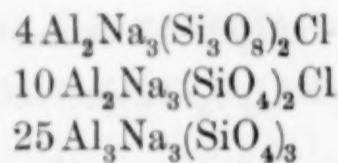
	STEIGER Thomsonit	STEIGER NH ₄ -Salz	STEIGER Ag-Salz	Mc NEIL Na-Salz
SiO ₂	41.13	42.65	34.99	44.00
Al ₂ O ₃	29.58	31.34	24.02	32.85
CaO	11.25	9.23	7.54	2.75
Na ₂ O	5.31	2.48	0.74	18.32
(NH ₄) ₂ O	—	4.08	—	—
Ag ₂ O	—	—	24.32	—
H ₂ O	13.13	10.40	8.39	—
Cl	—	—	—	3.01
	100.40	100.18	100.00	100.93
Abzuziehender O				0.68
				100.25

¹ Centrbl. Min. Geol. Pal. 1904, 729 und 1905, 138. Die Calciumchlorid-verbindung ist vorher von GORGEU gefunden worden. Bull. soc. min. 10, 276.

Aus diesen Zahlen ergeben sich, berechnet für die wasserfreien Verbindungen, die folgenden Formeln:

Thomsonit	$R_{838}'Al_{847}Si_{1000}O_{3689}$
NH ₄ -Salz	$R_{796}'Al_{863}Si_{1000}O_{3693}$
Ag-Salz	$R_{864}'Al_{806}Si_{1000}O_{3641}$
Na-Salz	$R_{941}'Al_{879}Si_{1000}O_{3730}Cl_{116}$.

Der Thomsonit selbst stimmt scharf mit dem normalen Verhältnis von $Al_3Na_3X_3$, wo $X_3 SiO_4 + Si_3O_8$ repräsentiert. Die Menge des Si_3O_8 beträgt jedoch nur $\frac{1}{11}$. Das chlorhaltige Natriumderivat scheint den vom Stilbit und Chabasit sich ableitenden Verbindungen zu ähneln und kann nahezu als Mischung:

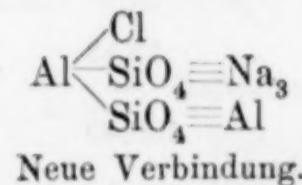
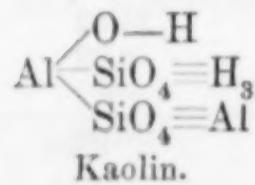


betrachtet werden.

Die hierfür berechneten Werte sind im folgenden mit den gefundenen (nach der Reduktion) zusammengestellt:

	Berechnet:	Gefunden (reduziert):
SiO ₃	43.53 %	43.75 %
Al ₂ O ₃	32.02	32.68
Na ₂ O	22.11	21.26
Cl	3.03	2.99
	100.69	100.68
Abzuhender O	0.69	0.68
	100.00 %	100.00 %

Die Übereinstimmung ist so gut, wie man erwarten kann, wenn man sich erinnert, dass die Substanz sich bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Natriumchlorid bildet. Eins der chlorierten Moleküle zeigt merkwürdigerweise die Struktur des Kao- lins, wie ein Vergleich der wahrscheinlichen Formeln ergibt:



Die Ausdrücke eröffnen neue Ausblicke und führen vielleicht nach und nach zu neuen Versuchen. Wenn der Vergleich der beiden

Substanzen positiven Wert hat, so müssen die beiden Verbindungen sich voneinander ableiten lassen.

Aufser den auf den vorstehenden Seiten erwähnten Verbindungen hat Herr STEIGER noch Ammonium-, Silber- und Thalliumnatrolith, Thalliummesolith, Ammonium- und Silberscolezit, Ammoniumleuzit, Ammoniumheulandit u. a. dargestellt. Diese Produkte sind bereits in den Survey Bulletins 207 u. 262 hinreichend beschrieben.

Washington, U. S. Geological Survey.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1905.

Die Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung.

Von

F. A. GOOCH.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Bei manchen Verfahren der analytischen Chemie reinigt man Stoffe dadurch völlig, dass man sie zunächst ausfällt, wieder in Lösung bringt und nochmals ausfällt. Wenn ein auf einem Filter gesammelter Niederschlag von einem geeigneten Lösungsmittel leicht angegriffen wird, so macht die Auflösung des Niederschlages auf dem Filter keinerlei Schwierigkeiten. Wenn jedoch der Niederschlag wegen seiner chemischen oder physikalischen Eigenschaften nur schwierig in Lösung zu bringen ist, wie z. B. bei einigen gelatinösen Niederschlägen, so macht eine geeignete Behandlung des Filterinhaltes einige Umstände und verursacht Zeitverluste.

Als ich auf solche Schwierigkeiten gestoßen war, habe ich es vorteilhaft gefunden, vor dem Filtrieren in das gewöhnliche Papierfilter eine entfernbare Auskleidung von Platindrahtnetz zu legen, auf der der Niederschlag zum größten Teil bleibt und mit der er entfernt werden kann. Die einfachste Form dieses Apparates ist leicht herstellbar durch Ausschneiden eines Stückes Platingaze in der in Fig. 1 gezeichneten Form. Beim gewöhnlichen Gebrauch wird dieses Gazestück zu einem Konus gebogen, dessen Winkel etwas geringer als 60° ist, durch Klammern an der Überlappungsstelle zusammengehalten und so in das Filter gelegt, wobei es sich durch die natürliche Federkraft der Gaze nach dem Loslassen fest

¹ Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

dem Filter anschmiegt. Auf so hergestellte Filter kann ein Niederschlag wie gewöhnlich gesammelt und ausgewaschen werden; und nach dieser Operation lässt sich der Konus mit fast dem ganzen Niederschlage durch eine Pinzette mit Elfenbeinspitze in eine Schale oder Becherglas zur weiteren Behandlung überführen. Die geringen Mengen des Niederschlages, die durch die Gaze hindurchgehen und von ihr gegen die zusammenpressenden Wirkungen des Filtrierens und Auswaschens geschützt werden, lassen sich meist durch einen



Fig. 1.

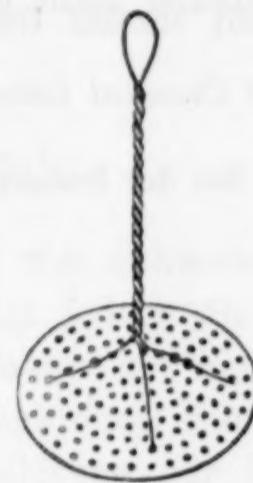


Fig. 2.

Strahl der Waschflüssigkeit leicht vom Filter entfernen. Nach dem Auswaschen kann man die Gaze in dasselbe Filter legen und für eine zweite Filtration des Niederschlages benutzen, wenn dieser nochmals aufgelöst werden soll, falls doppelte Fällung und Lösung wünschenswert erscheint. Zum Schluss, wenn Niederschlag und Filter geäugt werden sollen, wird natürlich der Niederschlag auf Filtrierpapier ohne Platingaze gesammelt. Diese Vorrichtung hat sich bei der Handhabung solcher Niederschläge wie Aluminiumhydroxyd, Ferrihydroxyd und basische Acetate, als sehr zweckmäßig erwiesen.

Ich habe auch bei der Behandlung solcher Niederschläge, einen genau gearbeiteten Konus von 60° mit geeigneten Löchern zum Anfassen benutzt; im ganzen erscheint aber der einfach gefaltete Konus zweckmäfsiger zu sein.

Die auf Asbest im Filtertiegel gesammelten Niederschläge lassen sich häufig ohne Schwierigkeit entfernen, indem man ein geeignetes Lösungsmittel durch Niederschlag und Filterschicht laufen lässt. Wenn jedoch der Niederschlag gelatinös oder kompakt ist, so findet die Auflösung nur außerordentlich langsam statt. In diesem Falle ist es zweckmäfsig, den größeren Teil des Niederschlages so zu entfernen, daß man ihn auf einer durchlochten Scheibe Platinblech,

die mit einem Handgriff versehen ist, wie die Figur zeigt, sammelt und auswäschte. Die Scheibe wird auf die Asbestschicht gelegt, bevor der Niederschlag in den Tiegel hineingegossen wird. Die in Fig. 2 dargestellte Scheibe läßt sich in wenigen Augenblicken herstellen. Durch ihre Benutzung kann man Niederschläge, wie Cuprosulfocyanid oder die Sulfide der Metalle, leicht in Lösung bringen.

Diese einfachen Vorrichtungen erleichtern die Handhabung der Niederschläge bei manchen Methoden der Analyse so sehr, daß ihre Beschreibung nicht überflüssig erschien.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1905.

Die Bestimmung von Sulfiten durch Jod.

Von

R. HARMON ASHLEY.¹

VOLHARDS Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd und Sulfiten ist genau und zuverlässig, bedingt jedoch die Unbequemlichkeit, dass man jede zu prüfende Lösung auf ein bestimmtes Volumen auffüllen muss, um sie dann aus einer Bürette mit abgemessenen Mengen einer bekannten Jodlösung zur Reaktion zu bringen. Die Methode besteht darin, dass man die Schwefeldioxyd- oder Sulfitlösung von unbekanntem Gehalt in eine gemessene Menge salzsaurer Jodlösung von bekanntem Gehalt einfliest, bis die Jodstärkereaktion verschwindet. Dieses Verfahren basiert auf den Tatsachen, dass Oxydation der Sulfite in sauren Lösungen erfolgt, dass jedoch nach BUNSEN nur geringe Mengen von Jodwasserstoff vorhanden sein dürfen, wo die Stoffe miteinander reagieren. Die Reaktion bei der Oxydation von Schwefeldioxyd verläuft normalerweise in verdünnten Lösungen nach der Gleichung $2\text{SO}_2 + 2\text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HJ} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Ist die Lösung jedoch zu konzentriert, so greift die zweite Reaktion $\text{SO}_2 + 4\text{HJ} = 2\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ Platz, wie VOLHARD gezeigt hat,² so dass die Resultate fehlerhaft werden.

Um die Unbequemlichkeit bei der VOLHARDSchen Methode zu vermeiden, hat RUPP vorgeschlagen,³ die Oxydation der Sulfite durch Behandlung mit überschüssiger Jodlösung in Gegenwart von saurem Natriumkarbonat zu bewirken, und dann nach 15 Minuten das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurückzutitrieren. Dies

¹ Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Ann. Chem. 242, 93.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3694.

Verfahren ist jedoch, wie RUFF und JAROCH¹ und der Verfasser² gezeigt haben, sowohl im Prinzip als auch praktisch fehlerhaft und gibt nur dann genaue Resultate, wenn sich zufällig zwei Fehler kompensieren. Theoretisch wäre es möglich, die Schwierigkeiten dadurch zu überwinden, dass man die alkalische Lösung von Jod und Sulfit ansäuert, bevor man das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Die Arbeitsweise bei den in der Tabelle verzeichneten Versuchen war die folgende: Das Sulfit wurde mit 1 g Natriumbikarbonat und überschüssiger Jodlösung behandelt und die Lösung sodann mit Salzsäure deutlich angesäuert. (Durch Versuche war festgestellt worden, dass Gegenwart von 10 ccm einer vierfach verdünnten Salzsäure in 125 ccm Wasser ohne Einfluss auf die Bestimmung des Jods mit Natriumthiosulfat bleibt.) Nach dem Ansäuern wurde das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Es ist zu bemerken, dass bei den Versuchen unter A der Tabelle der Jodüberschuss nur gering war, und dass hier grosse negative Fehler auftraten. In den Versuchen unter B dagegen, wo mit grossen Jodüberschüssen gearbeitet wurde, sind die Resultate besser. Am besten fallen sie aus, wenn wenigstens doppelt so viel Jod verwendet wird als theoretisch für die Oxydation des Sulfites erforderlich ist. Die Einwirkungsdauer des Jods beeinflusst die Resultate nur in geringem Mafse.

(S. Tabelle, S. 213.)

RUFF und JAROCH nehmen als Grund dafür, dass man gelegentlich nach dem RUPPSchen Verfahren günstige Resultate erhält, an, dass der durch Überoxydation des normalerweise bei der Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat entstehenden Tetrathionates bedingte Fehler ausgeglichen werde durch Oxydation von Schwefeldioxyd durch aufgelöste Luft, wobei das Jod in Lösung zum Teil katalytisch, zum Teil direkt wirke. Die Theorie ist jedoch nicht in Übereinstimmung mit den in der Tabelle aufgeführten Ergebnissen; denn wäre sie richtig, so sollte unter keinen Umständen Jod in Gegenwart von Luft ein korrektes Maß für Schwefeldioxyd geben, wie es tatsächlich der Fall ist, wenn man hinreichend grosse Überschüsse anwendet. Die Theorie von der katalytischen Wirkung des Jods erklärt auch nicht die Tatsache, dass bei Anwendung einer

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 409.

² Z. anorg. Chem. 45, 69.

Jodwert d. angew. SO ₂ in g	Angew. Jod in g	Jodwert des verbrauchten Na ₂ S ₂ O ₃ in g	Fehler auf Jod in g	bezogen auf SO ₂ in g	Zusatz v. HCl (1 : 4) in ccm	Vol. bei d. Titrat. in ccm
A						
0.2197	0.3143	0.0978	-0.0032	-0.0008	7.5	125
0.2197	0.3143	0.0965	-0.0019	-0.0005	7.5	125
0.2197	0.3143	0.0970	-0.0024	-0.0006	7.5	125
0.1535	0.1913	0.0464	-0.0086	-0.0022	7.5	125
0.1535	0.1913	0.0467	-0.0089	-0.0022	7.5	125
0.1535	0.1913	0.0472	-0.0094	-0.0024	7.5	125
0.1535	0.1913	0.0465	-0.0087	-0.0022	7.5	125
0.2366	0.3194	0.0903	-0.0075	-0.0019	7.5	125
0.2906	0.3825	0.1132	-0.0213	-0.0054	7.5	125
0.3825	0.4463	0.0750	-0.0112	-0.0028	7.5	125
B						
0.1143	0.3143	0.1990	+0.0010	+0.0003	5.0	125
0.1143	0.3143	0.1982	+0.0018	+0.0004	5.0	125
0.1143	0.3143	0.1992	+0.0008	+0.0002	5.0	125
0.1143	0.3143	0.1986	+0.0014	+0.0003	5.0	125
0.1482	0.3187	0.1708	-0.0003	-0.0001	7.5	125
0.1576	0.3187	0.1586	+0.0025	+0.0006	7.5	125
0.1576	0.3187	0.1643	-0.0032	-0.0008	7.5	125
0.1576	0.3187	0.1598	+0.0013	+0.0003	7.5	125
0.1576	0.3187	0.1606	+0.0005	+0.0001	7.5	125
0.1576	0.3187	0.1602	+0.0009	+0.0002	7.5	125
0.1576	0.3187	0.1622	-0.0011	-0.0003	7.5	125
0.1560	0.3195	0.1660	-0.0025	-0.0006	7.5	125
0.1992	0.4460	0.2482	-0.0014	-0.0003	7.5	125
0.1915	0.3825	0.1919	+0.0009	-0.0002	7.5	125
0.2056	0.3771	0.1701	+0.0014	+0.0003	7.5	125
0.2056	0.3771	0.1697	+0.0018	+0.0004	7.5	125
0.2056	0.3771	0.1707	+0.0008	+0.0002	7.5	125
0.2056	0.3771	0.1709	+0.0006	+0.0002	7.5	125
[0.2131]	0.4470	0.2412	-0.0073	-0.0018]	7.5	125
0.2354	0.3825	0.1490	-0.0019	-0.0005	7.5	125
0.2597	0.4463	0.1869	-0.0003	-0.0001	7.5	125
0.2638	0.4463	0.1847	-0.0022	-0.0005	7.5	125
0.2908	0.6375	0.3505	-0.0038	-0.0009	7.5	125
0.3187	0.4463	0.1326	+0.0050	+0.0012	7.5	125
0.3395	0.6275	0.2842	+0.0038	+0.0009	7.5	125
0.3395	0.6275	0.2852	+0.0028	+0.0007	7.5	125
0.3395	0.6275	0.2844	+0.0036	+0.0009	7.5	125
0.3395	0.6275	0.2855	+0.0025	+0.0006	7.5	125

größeren Menge Jod unter sonst gleichen Bedingungen eine stärkere Oxydation des Schwefeldioxyds stattfindet.

Die einfachste Erklärung ist, dass bei geringer Jodkonzentration ein intermediäres Oxydationsprodukt gebildet wird, dessen Bildung durch hinreichend erhöhte Jodkonzentration verhindert wird. Es ist nicht unwahrscheinlich anzunehmen, dass die Bildung einer kleinen Menge Dithionat, anstatt Sulfat, für den geringeren Verbrauch an Jod maßgebend ist, welcher auftritt, wenn seine Konzentration nur gering ist, und dass das Dithionat bei hohen Jodkonzentrationen nicht in erheblichem Masse gebildet wird. Das einmal gebildete Dithionat wird vom Jod nur langsam angegriffen, und das ist offenbar der Grund dafür, dass langes Stehen des Gemisches mit nur geringen Jodüberschüssen keine vollständige Oxydation des Sulfits zu Sulfat herbeiführen kann. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass der sekundäre Fehler von RUPPS Verfahren sehr wahrscheinlich bedingt ist durch die Bildung von etwas Dithionat aus Sulfit, wenn die Konzentration des Jods gering ist.

Praktisch kann demnach die Bestimmung von Schwefeldioxyd oder löslichen Sulfiten mit ziemlicher Genauigkeit ausgeführt werden durch Zusatz von wenigstens zweimal so viel Jod, als theoretisch zur Oxydation erforderlich ist, zu der mit 1 g NaHCO_3 versetzten Lösung der Substanz, deren Volumen nicht mehr als 100 ccm betragen soll. Hierauf wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und der in der sauren Lösung verbleibende Überschuss von Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Der Verfasser benutzt die Gelegenheit, Herrn Prof. F. A. GOOCH für seine freundliche Hilfe zu danken.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1905.

Notiz über das Atomgewicht von Kohle und Beryllium.

Von

CHARLES LATHROP PARSONS.¹

In der letzten Winterversammlung der American Chemical Society lenkte Herr Professor CLARKE, der Vorsitzende der internationalen Kommission für die Atomgewichte, meine Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass meine Bestimmungen des Berylliumäquivalentes,² die an zwei Verbindungen mit denselben Elementen ausgeführt worden waren, ganz unabhängig von dem angenommenen Faktor für Kohlenstoff berechnet werden könnten, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs gleichfalls unabhängig von dem des Berylliums aus dem allgemeinen Mittel derselben Bestimmungen erhalten werden könnte, sowie dass beide gefundenen Zahlen nur von der Genauigkeit der Arbeit selbst und von dem angenommenen Verhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff abhängen und schliefslich, dass ein sich hierbei ergebender guter Wert für Kohlenstoff eine ausgezeichnete Bestätigung der Genauigkeit meines Berylliumwertes sein müsse.

Diese Berechnungsmethode durch simultane Gleichungen wurde zuerst von STRECKER³ angewandt auf die Diskussion von LIEBIG und REDTENBACHERS Daten über das Atomgewicht des Kohlenstoffs. Sie wurde später von CLARKE⁴ benutzt bei der Diskussion von PARTRIDGES Untersuchung über Kadmium und sodann noch⁵ auf ihre allgemeine Verwendbarkeit geprüft.

¹ Aus dem Manuscript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* **40**, 400.

³ *Lieb. Ann.* **59**, 280.

⁴ *Am. Chem. Journ.* **13**, 34.

⁵ *Am. Chem. Journ.* **27**, 321.

Durch Anwendung dieses Prinzips auf die allgemeinen Mittelwerte jeder Reihe meiner Bestimmungen wird eine neue Zahl für das Atomgewicht von Kohlenstoff und Beryllium erhalten.

Als Mittelwert von 7 Analysen des Berylliumacetylacetonats¹ ergab sich:

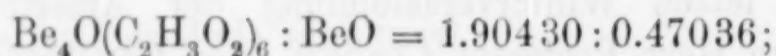


Zieht man das vorhandene BeO vom ersten Faktor ab und setzt C = y, BeO = x, H = 1.008 und O = 16, so folgt:

$$10y + 62.112 : x = 1.91687 : 0.26422 \text{ oder}$$

$$\text{a)} 1.91687x - 2.6422y = 16.4112326.$$

Als Mittel von 9 Analysen des basischen Berylliumacetats² wurde gefunden:



es ergibt sich wie oben $12y + 162.114 : 4x = 1.43394 : 0.47036$ oder

$$\text{b)} 0.35848x - 0.35277y = 4.766282.$$

Kombiniert man a und b und berechnet die Werte, so findet man $x = 25.112$ und $y = 12.007$, woraus dann das Atomgewicht von Beryllium = 9.112 und von Kohlenstoff zu 12.007 folgt, während früher für Beryllium 9.113 berechnet wurde.

Die genaue Übereinstimmung der bei dieser Berechnungsweise erhaltenen Zahlen mit den angenommenen Gewichten ist besonders bemerkenswert, wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass ein sehr geringer Fehler in der Bestimmung des Berylliumoxyds bei den obigen Gleichungen das Resultat für Kohlenstoff stark beeinflusst.

Der Schluss erscheint gerechtfertigt, dass das Atomgewicht des Berylliums sehr nah bei 9.113, das des Kohlenstoffes bei 12.007 liegt; oder aber es ist ein gleicher und ausgleichender Fehler in beiden Gleichungen vorhanden.

¹ Z. anorg. Chem. 40, 418.

² Z. anorg. Chem. 40, 421.

Durham, New Hampshire College, 20. Juni 1905.

Bei der Redaktion eingegangen 10. Juli 1905.

Am 28. August 1905 starb in Basel
im Alter von zweiundfünfzig Jahren

Georg W. A. Kahlbaum

Dr. phil.

Professor der physikalischen Chemie an der
Universität Basel.

long time back until now, all in
the middle of the afternoon we will all

be home for Christmas.

It's been a long time since we last had a

good time in

Über die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes.

Von GEORG W. A. KAHLBAUM und E. STURM.

Mit 2 Figuren im Text.

Inhaltsverzeichnis. Einleitung: Historische Einleitung S. 217. Definition des spezifischen Gewichts S. 219. Ausgangspunkt der Untersuchung S. 220. Anordnung der Versuche S. 230. Ausführung eines Versuchs S. 233. — 1. Gezogene Drähte: S. 236. Werkplatin S. 239. Reines Platin S. 242. Platiniridium S. 243. Gold S. 244. Aluminium S. 245. Kadmium S. 247. Nickel S. 251. Eisen S. 252. Silber S. 254. Kupfer S. 256. Über Okklusion S. 261. Aluminiumbronze S. 264. Zinn S. 265. — 2. Geprefste Drähte: Einleitung S. 266. Woodsche Legierung S. 271. Legierung 9 S. 273. Legierung 8 S. 275. Andere Legierungen S. 276. Änderung beim Ziehen, Hämmern und Walzen S. 277. — 3. Elektrische Leitfähigkeit: Einleitung S. 280. Anordnung der Versuche S. 285. Versuche S. 288. — 4. Tordierte Drähte: Einleitung S. 291. Gold S. 293. Werkplatin S. 294. Reines Platin S. 295. Platiniridium S. 296. Nickel S. 297. Potentialgefälle zwischen tordierten und ausgeglühten Drähten S. 298. Gewichtsverlust von Platin und Gold beim Glühen S. 299. — 5. Schluss und Schlusfolgerungen S. 301. — 6. Resultate S. 307.

Eine bekannte Anekdote aus dem dritten vorchristlichen Jahrhundert ist uns überliefert, die Herr Privatdozent Dr. O. SPIESS in folgenden hübschen Worten wiedergibt:

„König HIERO hatte eine goldene Krone anfertigen lassen, argwöhnte aber, dass der Goldschmied ungebührlich viel Silber hineingemischt habe. Aber wie sollte der Betrug nachgewiesen werden in einer Zeit, da von chemischen Scheidungsmethoden nichts bekannt war? Der König legte die Frage seinem erfindungsreichen Freunde vor und ARCHIMED versprach darüber nachzudenken. Das Eine war ihm jedenfalls sofort klar, dass es nur darauf ankam, den Rauminhalt der Krone zu finden. Dann war nämlich leicht das Gewicht zu berechnen, das sie haben musste, falls sie aus reinem Golde, oder aus reinem Silber bestand. Lag nun das wirkliche Gewicht der Krone zwischen jenen berechneten Gewichten, so lag die Fälschung am Tag und das Verhältnis der Mischung ergab sich aus einer einfachen Proportion. Wie aber sollte das Volumen der Krone gefunden werden, bei deren komplizierter Gestalt an eine geometrische Berechnung nicht zu denken war.“

Nun wird die Geschichte mit der überlaufenden Badewanne mitgeteilt und erzählt, wie nach dem Gedankenblitz, dass die Menge des beim Untertauchen in die Wanne übergetretenen Wassers gleich sein muss seinem Körperinhalt, ARCHIMED mit dem Rufe „Heureka! Heureka!“, so wie er war, nach Hause eilte.

Der Verfasser fährt dann fort: „Jene plötzliche Erleuchtung aber verhalf nicht nur den Syrakusanern zu einer dankbaren Anekdote, sondern war auch der Anlass zu dem denkwürdigen Buch: „Vom schwimmenden Körper“, worin mit bewunderungswerter Eleganz der Satz, daß ein eingetauchter Körper soviel an Schwere verliert, als das Gewicht des verdrängten Wassers beträgt, aus der Grund-eigenschaft aller Flüssigkeiten abgeleitet wird.“¹

Aus dieser Überlieferung geht zwar mit Sicherheit hervor, daß, wie ARCHIMEDES, so mit ihm alle gebildeten Zeitgenossen offenbar der Meinung waren, daß einem bestimmten Volumen eines jeden Stoffes auch ein ganz bestimmtes, immer gleiches Gewicht, eine bestimmte Eigenschwere zukommen muß, aber der Begriff des spezifischen Gewichtes, so unmittelbar derselbe auch aus dem „Archimedischen Prinzip“ folgt, scheint ihm doch, neueren Forschungen nach, noch nicht aufgegangen gewesen zu sein; „wenigstens finden wir ihn in den allerdings nur mangelhaft erhaltenen Schriften nirgends formuliert.“²

Dagegen ist uns solche Definition bei einem, allerdings um vieles jüngeren Schriftsteller der Stämme, die nach ALEXANDER VON HUMBOLDT „als die eigentlichen Gründer der physischen Wissenschaften zu betrachten sind,“³ der Araber, erhalten geblieben.

In dem 1857 von dem weiland russischen Generalkonsul in Tabriz (Persien), Chevalier N. KHANIKOFF, herausgegebenem „Buch von der Wage der Weisheit“,⁴ das 1137 verfaßt worden sein soll,⁵ definiert der Verfasser AL-KHĀZINĪ das spezifische Gewicht „als das Verhältnis zwischen dem absoluten Gewicht und dem Gewichte des verdrängten Wasservolumens.“⁶ So also lautet die älteste uns überlieferte Definition des Begriffes spezifisches Gewicht.

Nebenbei sei noch bemerkt, daß AL-KHĀZINĪ für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeiten sich des Baryllions

¹ ARCHIMEDES von Syrakus. Akademische Antrittsrede von O. SPIESS. Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften 3 (1904), 233—234.

² GERLAND u. TRAUTMÜLLER, Geschichte der physikalischen Experimentierkunst. Leipzig, Engelmann 1899, S. 31.

³ Kosmos. Bd. 2. Tübingen und Stuttgart, Cotta 1847, S. 248.

⁴ Book of the Balance of Wisdom, an arabic work on the water balance, written by AL-KHĀZINĪ in the twelfth century. Journal of the American Oriental Society, Vol. 6, New Haven 1860, S. 1—107.

⁵ GERLAND und TRAUTMÜLLER I. c., S. 71.

⁶ GERLAND und TRAUTMÜLLER I. c.

oder alexandrinischen Aräometers bediente, dessen Konstruktion die Konzeption des Begriffes spezifisches Gewicht zur Voraussetzung hat, und dessen erste auf uns gekommene Beschreibung schon SYNESIOS (etwa 370—430 n. Chr.), der Bischof von Ptolemais, in einem Briefe an seine einstige Lehrerin HYPATIA († 415 n. Chr.) gibt; welches demnach etwa im 4. Jahrhundert erst, die genaue Beschreibung in des SYNESIOS Brief zwingt zu diesem Schluss, und wieder nicht von ARCHIMEDES erfunden sein muss.¹

In der gleichen Arbeit AL-KHÄZINIS wird auch beschrieben, abgebildet und benutzt das sogenannte „konische Instrument“, das in seiner Form an die heute in der Chemie gebrauchten ERLÉMÉYERSchen Kolben erinnernde erste Pyknometer.

Dasselbe soll nach AL-KHÄZIN von ABŪ-R-RAIHĀN,² den EILHARD WIEDEMANN,³ ABŪ-AL-RAIHAN AL BIRŪNī und GERLAND und TRAUTMÜLLER⁴ mit dem gleichen Namen 100 Jahre vor AL-KHÄZIN setzen, erfunden sein. Es sind also der Begriff des spezifischen Gewichtes sowohl als auch verschiedene Methoden zur Bestimmung desselben zwar viel älteren Datums als die erste erhalten gebliebene Definition, aber bis auf ARCHIMEDES dürfen sie dennoch nicht zurückgeführt werden.

Die oben gegebene arabische deckt sich dafür so gut wie wörtlich mit der heutigen, wie sie z. B. LOMMEL gibt, wenn er sagt: „Das spezifische Gewicht (eines Stoffes) ist das Verhältnis seines Gewichtes zu dem Gewichte eines gleichen Volumens Wasser.“⁵

Etwas anders gefasst ist die Definition, die AUERBACH in seinem Kanon der Physik bringt, und die da lautet: Das spezifische Gewicht ist das Gewicht der Volumeneinheit eines Körpers, oder das Verhältnis seines Gewichtes zu seinem Volumen.⁶

Noch anders und etwas präziser drückt sich WARBURG aus, wenn er sagt: „Das spezifische Gewicht einer homogenen Substanz ist das Gewicht der Substanz geteilt durch das

¹ GERLAND, Zur Geschichte der Erfindung des Aräometers. *Wied. Ann.* 1 (1877), 150. POGGENDORFF sagt im Handwörterbuch unter ARCHIMEDES richtig: „Urheber des Aräometers“, so darf er genannt werden, aber falsch unter HYPATIA: „die Senkwage . . . deren Erfindung dem ARCHIMEDES angehört.“

² KHANIKOFF l. c., S. 54.

³ Arabische spez. Gewichtsbestimmungen. *Wied. Ann.* 20 (1883), 539.

⁴ GERLAND und TRAUTMÜLLER l. e., S. 72.

⁵ LOMMEL, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., Leipzig, Barth, 1899, S. 97.

⁶ AUERBACH, Kanon der Physik, Leipzig, Veit & Comp., 1899, S. 62.

Gewicht einer Wassermasse von 4° vom Volumen der Substanz.“¹

Hier wird nun die Homogenität des zu bestimmenden Stoffes, und das ist ohne Zweifel ein Fortschritt, der sonst als selbstverständlich angenommen wird, ausdrücklich betont und auch der Temperatur des Wassers wird Rechnung getragen.

Jedenfalls setzen alle diese Definitionen, und wie wir sahen war das auch, trotz des noch mangelnden Begriffes der Verhältniszahl, die wir spezifisches Gewicht nennen, schon bei ARCHIMEDES der Fall als Axiom voraus, dass unter sonst gleichen Umständen einem bestimmten Volumen eines jeden Stoffes ein und nur ein ganz bestimmtes und unveränderliches Gewicht zukommt, solange derselbe der Forderung der Homogenität entspricht. — Dieser Annahme entgegenzustehen scheint nun die Beobachtung, dass wie ein Blick in irgendwelche Lehrbücher oder Tabellenwerke, am besten in das bekannteste und best redigierte von LANDOLT und BÖRNSTEIN lehrt, die Angaben über die spezifischen Gewichte, auch allbekannter, durchaus handlicher Stoffe, so außerordentlich abweichen, dass KAHLBAUM mit Recht die Frage stellen konnte: „Welches ist das spezifische Gewicht des Elementes Kupfer, nicht des gegossenen, gezogenen, gehämmerten oder elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfers, sondern des Elementes Cu?“²

Diese Frage ist bis heute mit Sicherheit nicht zu beantworten, und doch lässt die Definition gar keinen Zweifel darüber, dass jedem Stoff, somit auch dem Cu, ein ganz bestimmtes, unveränderliches, spezifisches Gewicht zukommen muss.

Wir stehen also hier vor einem offensichtlichen Widerspruch, zu dessen Lösung beizutragen die folgende Arbeit sich zum Zweck gesetzt hat.

In der zuletzt angezogenen Arbeit hat KAHLBAUM mit seinen Schülern zuerst durch Destillation im Vakuum sich eine Reihe von Metallen von außerordentlicher Reinheit hergestellt und für dieselben versucht, das spezifische Gewicht festzulegen. Die Mehrzahl der zumeist als Fehlerquellen auftretenden Mängel waren dabei sorgfältig vermieden worden: ungenügende Mengen dadurch, dass stets mit mindestens etwa 1.25 ccm gearbeitet wurde, was auch bei

¹ WARBURG, Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende, Freiburg i/B., Mohr 1893, S. 58.

² KAHLBAUM, ROTH u. SIEDLER, Über Metalldestillation und über destillierte Metalle. *Z. anorg. Chem.* **29** (1902), 198.

den Schwermetallen und Wasser unter den gegebenen Verhältnissen eine Genauigkeit der Bestimmung bis unter 0.001 zulässt; Einschlüsse und Verunreinigungen durch mehrfache, mindestens zweimalige Destillation der Metalle; Gas-Verdichtung oder -Aufnahme durch Zusammenschmelzen in die gewünschte Form im höchstgetriebenen Vakuum usw. Was sich jedoch nicht vermeiden ließ, das waren die sogenannten Gussfehler, Hohlräume, die sich beim Zusammen-sintern der geschmolzenen Metalle bilden, und die sich wohl zumeist um kleine Staubkörnchen, die immer zugleich Gasträger sind — vergl. dazu die sogenannten Siedeerleichterer¹ — bilden. Für das Entstehen solcher Hohlräume, solcher Gussfehler, bot vielmehr das Erstarren der Schmelzmasse im Vakuum, also ohne anderen Druck, als den des Eigengewichts auf sich selbst, eine ganz besonders günstige Gelegenheit.

Um die dadurch verursachten Fehler zu eliminieren, hat KAHLBAUM die Metalle sehr hohen Drucken, im Maximum eine Stunde lang 20.000 Atmosphären — was für ein Stäbchen Metall der gewählten Dimension 180.000 kg beträgt — ausgesetzt.² Gepresst wurde, um jede Reibung zu vermeiden, in Rizinusöl, das in einem Preskopf von 65 mm Wandstärke und 300 mm Höhe aus bestem, gehärteten Werkzeugstahl belastet wurde. Bei diesen Pressungen, die damals auf Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Au und Pb ausgedehnt wurden, konnte folgende Änderung des spezifischen Gewichtes beobachtet werden:

	I	II		III	IV	Mittlere Fehler = 0.0016			
	Vor der Pressung	11 St. auf 10.000 At.	Δ I-II	1 St. auf 12.000 At.	1 St. auf 20.000 At.	Δ I-III	Δ I-IV	Δ II-III	Δ II-IV
Pb	11.3414	11.3457	+0.0043	11.3298		-0.0116		-0.0159	
Cd	8.6482	8.6477	-0.0005	8.6390		-0.0092		-0.0087	
Cu	8.9326	8.9377	+0.0051		8.9317		-0.0009		-0.0060
Zn	6.9225	7.1272	+0.2047						
Sb	6.6178	6.6909	+0.0731						
Au	18.8858	19.2653	+0.3795	19.2646		+0.3788		-0.0007	
Ag	10.4923	10.5034	+0.0111		10.4993		+0.0070		-0.0041

„Bis zum Druck von 10.000 Atmosphären zeigen alle hier wiedergegebenen Zahlen, mit Ausnahme der für das Kadmium, dass

¹ Nachweis darüber bei KAHLBAUM, *Zeitschr. phys. Chem.* 13 (1894), 28 und 29.

² Vergl. KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER l. c. Die Pressung der Metalle, S. 254—262 und KAHLBAUM, Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. 15, 1901, S. 13.

die spezifischen Gewichte mit den Drucken zunehmen, wie das ja zu erwarten war, aber setzen wir die Pressung fort, so zeigt es sich, dass diese Größen mit steigenden Drucken sinken, und zwar ohne Ausnahme für alle Metalle, die höheren Pressungen ausgesetzt wurden.

Damit kann natürlich nicht gesagt sein sollen, dass die Dichten¹ immer bis 10.000 Atmosphären wachsen, um dann abzunehmen, sondern die Zahlen zeigen nur, dass bis zu diesem Druck für keines der untersuchten Metalle, mit der genannten Ausnahme, ein Rückgang der Dichte bis unter den ursprünglichen Wert sich hat nachweisen lassen.^{“2}

Es haben also diese Studien erwiesen, dass das spezifische Gewicht der Metalle, wenn dieselben hohen Drucken ausgesetzt werden, bis zu einem gewissen Punkte zunimmt, um dann wieder abzunehmen. Dieser äußerst überraschenden Tatsache sollte natürlich weiter nachgegangen werden, und das zunächst in dem Sinne, dass der Punkt höchsten spezifischen Gewichtes, durch den die Metalle beim Pressen nach Ausweis der obigen Tabelle offenbar hindurchgehen mussten, aufgesucht wurde.

Eine Möglichkeit, diesen Punkt verhältnismässig leicht zu finden, schien in der Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit durch den Druck gegeben.

Wurde diese Größe bei dem steigenden Drucke während einer Pressung beobachtet, so musste die Änderung der Leitfähigkeit in dem Punkte, in dem die größtmögliche Zusammendrückbarkeit erreicht worden war, und ein Überschreiten desselben eine Lockerung zur Folge hatte, ohne Zweifel das Vorzeichen ändern. Der beobachtete Druck wäre alsdann der, bis zu dem die Metalle gepresst werden müssten, um zu dem wahren d. h. dem, dem betreffenden Elementen zukommenden Punkt größter Dichte, der allein von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängt, geführt zu werden.

¹ Wir wissen wohl, dass Dichte und spezifisches Gewicht, streng genommen, nicht genau dasselbe ist. Die Dichte eines Körpers ist die Masse der Volumeneinheit; das spezifische Gewicht dagegen, ist das Verhältnis des Gewichtes eines Körpers zum Gewichte des gleichen Volumens Wasser; man erhält die gleichen Zahlen, wenn die Volumeneinheit des Wassers = 1 gesetzt wird. Wenn wir trotzdem hier und im folgenden ab und zu die Ausdrücke: „spezifisches Gewicht“ und „Dichte“ miteinander vertauschen, so geschieht das rein aus sprachlichen Gründen.

² Tabelle und Text siehe KAHLBAUM I. c., S. 17. Es hätte noch beigefügt werden sollen: „und der innegehaltenen niederen Temperatur“.

Bei der Anordnung dieses Versuches waren Leitungsdrähte, die zum Teil auch der Pressung ausgesetzt worden wären, vorgesehen; dies gab Veranlassung, zunächst das Verhalten der Metalle beim Drahtziehen näher zu untersuchen, denn es ist ja bekannt, dass Drähte, ob warm oder kalt gezogen, durchaus verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen.

Da bei den auf Seite 221 mitgeteilten Versuchen Cd eine Änderung des spezifischen Gewichtes zuerst, d. h. bei den niedersten Drucken zeigte, so wurde auf Veranlassung von KAHLBAUM der erste Versuch von Dr. TH. UMBACH auch mit Cd ausgeführt.

Von einem geprefsten Kadmiumstäbchen wurde zunächst das spezifische Gewicht bestimmt, darauf das Stäbchen kalt gewalzt und weiter kalt zu Draht von 1 mm gezogen. Die folgende Bestimmung ergab, dass das spezifische Gewicht vom Stäbchen zu 1 mm Draht gewachsen war. Nun wurde derselbe Draht, wieder kalt, bis auf 0.5 mm weiter gezogen. Jetzt war das Cd leichter geworden, d. h. das spezifische Gewicht hatte abgenommen. Die unten folgenden Zahlen liefern den Beweis.

	Spez. Gewicht
Kadmiumstäbchen	= 8.6409
„ „ zu 1 mm Draht gezogen	<u>= 8.6433</u>
Zunahme	= 0.0024

	Spez. Gewicht
Cd 1 mm Draht	= 8.6433
Cd zu 0.5 mm Draht weitergezogen	<u>= 8.6161¹</u>
Abnahme	= 0.0272

Diese Beobachtungen entsprechen völlig den früher beim Pressen gemachten, und das mit Recht; denn der Vorgang beim Drahtziehen ist ein dem Pressen nahezu analoger.

Beim Verwandeln in Draht müssen die Metalle ein enges, scharfrandiges Loch passieren. Das kann durch Ziehen oder auch durch Pressen geschehen.

Den bekanntesten Fall des Pressens zu Draht haben wir bei der in der Chemie vielfach angewandten Natriumpresse. Aber auch andere Metalle, die sonst der Verwandlung in Draht widerstehen, — LOTHAR MEYER bezeichnet in seiner Einteilung der Elemente

¹ Diese Zahl, die erste Bestimmung eines Drahtes, ist voraussichtlich falsch, die Differenz zu groß und aus dem Anhängen von Luft erklärlieb.

nach periodisch wiederkehrenden Eigenschaften, die Metalle der achten, ersten, zweiten und dritten Gruppe als „Drahtmetalle“ — nicht nur die zu weichen, wie z. B. Pb oder Na, sondern auch spröde, spaltbare, brüchige Metalle lassen sich durch Pressen in Draht verwandeln.

So haben wir bei einem Druck von 11.000 Atmosphären, d. h. 11.000 kg auf den cm², ein Stäbchen, von der bekanntlich recht spröden Woodschen Legierung von 12 g Gewicht und 9.6768 Dichte, zu einem einzigen Stück Draht von mehr als 8.5 m Länge bei einem Durchmesser von 0.4 mm und 9.6659 Dichte pressen können. Hier betrug also die Abnahme des spezifischen Gewichtes für die Woodsche Legierung = 0.0111.

Mit zwei anderen Stäbchen, ebenfalls aus leicht schmelzbarer Legierung, aber anderer Provenienz, daher das von dem oben angeführten abweichende spezifische Gewicht, haben wir zwei den oben vom Kadmium mitgeteilten völlig entsprechende Versuche gemacht.

Ein Stück Metall lässt sich immer nur zu Draht von einem bestimmten Durchmesser pressen, nicht aber im Sinne von „weiter ziehen“ lässt sich der Draht „weiter pressen“ zu einem dünneren, weil das Ausüben von Druck immer ein kompaktes Stück Metall voraussetzt; um also ein Analagon zu der Änderung des spezifischen Gewichtes des Cd bei der Wandlung aus einem Zylinder in einen Draht von 1.0 mm und dann in einen solchen von 0.5 mm beizubringen, mussten beim Pressen zwei Zylinder von der gleichen Substanz angewandt werden, von denen der eine zu Draht von 1 mm, der andere zu solchem von 0.5 mm gepresst wurde.

Dabei ergeben sich folgende Resultate:

WOODSCHE LEGIERUNG.

	Spez. Gewicht
Stäbchen 2	= 9.4343
Gepresft zu Draht von 1 mm	<u>= 9.4409</u>
Zunahme	= 0.0066

	Spez. Gewicht
Stäbchen A	= 9.4305
Gepresft zu Draht von 0.5 mm	<u>= 9.4214</u>
Abnahme	= 0.0091

Man sieht, die Analogie ist eine vollständige, bei der ersten Pressung findet eine Zunahme der Dichte, bei der zweiten weitergehenden

eine Abnahme derselben statt, genau wie wir das beim Ziehen des Kadmiumdrahtes auch konstatiert haben.

Beim Ziehen müssen also, wie wir schon oben gesagt haben, die Metalle ein enges, scharfrandiges Loch passieren. Dabei wird denselben gewissermassen, wie man zu sagen pflegt, das Fell über die Ohren gezogen; hinter dem Zieheisen bildet sich ein Wulst zurückgehaltener Oberhaut, und nur durch die Kohäsion zusammen gehalten, folgen die im Innern befindlichen Molekeln dem Zuge und pressen sich durch die Öffnung.¹

Auch bei diesem Vorgehen werden zunächst die Gussfehler, die Hohlräumchen, ausgefüllt werden müssen, d. h. also im allgemeinen wird zunächst das spezifische Gewicht wachsen müssen; ist aber das geschehen, dann werden die Molekeln direkt gegeneinander geprefst werden müssen, und machen wir uns einmal vorläufig KAHLBAUMS Auffassung,² der die MAXWELLSche Theorie zur Erklärung voraussetzt, zu eigen; — „zu nahe aneinander geprefste Molekeln stoßen einander ab“, — so wird demnach die Kohäsion gelockert und das spezifische Gewicht wird sinken müssen. Es wird sich später noch die Gelegenheit finden, den Gegenstand zu diskutieren.

Dass tatsächlich die Kohäsion, jene Kraft, von der wir eigentlich gar nichts wissen, durch eine derartige Behandlung der Metalle beeinflusst wird, zeigt eine grosse Zahl derselben, die beim Kalt ziehen oder -walzen zu Draht oder zu Blech brüchig und spröde, ja abplasternd wird, einzelne kalt gewalzte Bleche fransen am Rande kammförmig aus, so dass man beim Bearbeiten zu Blech wie zu Draht die Metalle stets zwischendurch erhitzen muss, wobei sie in ihren früheren, geschmeidigen Zustand zurückkehren.

Dass der verschiedene Belang der Gussfehler einen Einfluss auf die Grösse der Änderung des spezifischen Gewichtes haben muss, liegt auf der Hand, er kann aber auch einen solchen auf den Gang der Änderung haben, so dass sich die Resultate scheinbar widersprechen; denn ist bei einem Metall das eine Spezimen ziemlich frei von Gussfehlern, so wird der gleiche Druck, der hier schon eine Verminderung der Dichte zur Folge hat, bei einem anderen, an Gussfehlern reicherem, durch Zusammenpressen der Hohlräume noch eine Erhöhung der Dichte veranlassen; und auch das gilt wieder so für das Pressen wie für das Ziehen.

¹ KAHLBAUM, *Drudes Ann.* 14 (1904), 581.

² KAHLBAUM l. e., S. 587.

So sank das spezifische Gewicht eines Stäbchens von Werkplatin beim Ziehen zu Draht von 1 mm von 21.4314 auf 21.4136, während zwei andere Proben des gleichen Werkplats mit der Dichte 21.4194 und 21.4144 bei gleicher Behandlung auf 21.4226 und auf 21.4233 stiegen.

Wir haben oben Seite 224 als Analogia zur Dichteänderung beim Ziehen eines Kadmiumstäbchens zu Draht von 1.0 und 0.5 mm die Änderung zweier Proben Woodscher Legierung mit den Dichten 9.4343 und 9.4305 beim Pressen zu Drähten von gleichem Durchmesser angeführt und haben gezeigt, dass in dem Falle das eine Mal die Dichte um 0.0066 wuchs, während sie das andere Mal um 0.0091 abnahm. Später haben wir mit anderen Proben Woodscher Legierung von höherem spezifischen Gewicht noch weitere Versuche angestellt. Die verwendeten Stäbchen von den gewünschten Dimensionen, und in zwei Operationen gegossen, zeigen folgende Dichten:

Nr. 21 =	9.6803
„ 22 =	9.6780
„ 24 =	9.6768
„ 25 =	9.6687
„ 26 =	9.6707
„ 27 =	9.6705

Die Dichten schwanken also zwischen 9.6803 und 9.6687, d. h. um 0.0116 oder um rund 0.1 %, was als eine sehr gute Übereinstimmung angesehen werden darf; hat doch KAHLBAUM¹ früher nachgewiesen, dass die Dichten von drei aus einem kleinen Block reinsten norwegischen Konverter Kupfers von 99.92 Cu Gehalt gedrehte Zylinder von ungefähr den gleichen Dimensionen bis auf 3.5 % des Wertes voneinander abwichen.

Trotzdem macht sich der Einfluss der Gussfehler auch bei diesen sonst gut übereinstimmenden Zylindern Woodscher Legierung geltend.

Die beiden dichtesten Stäbchen, Nr. 21 und Nr. 22, wurden zu 1 mm Draht geprefst, bei diesen, an sich schon hohen Dichten, stiegen dieselben nun nicht mehr wie bei dem früheren Versuch, sondern sanken auch hier schon beträchtlich:

$$\begin{array}{l} \text{Nr. 21} = 9.6803 \\ \text{zu } 1 \text{ mm Draht} = 9.6659 \\ \hline \text{Abnahme} = 0.0144 \end{array}$$

¹ Verhandl. der naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. XV, 1901, S. 12.

Nr. 22 = 9.6780
zu 1 mm Draht = 9.6653
Abnahme = 0.0127

Die Dichten, die vor dem Pressen um 0.0023 differierten, haben sich bis auf 0.0006, d. h. bis innerhalb der Fehlergrenze genähert.

Von den übrig bleibenden Stäbchen wurde das dichteste, Nr. 24, und das am wenigsten dichte, Nr. 25, gleichzeitig und in gleicher Weise wie früher in dem alten Apparat in Öl geprefst,¹ und zwar zunächst auf 6600 Atmosphären und das mit folgendem Erfolg:

Nr. 24.
Dichte vor dem Pressen = 9.6768
Dichte nach dem Pressen = 9.6715
Abnahme = 0.0053

Nr. 25.
Dichte vor dem Pressen = 9.6687
Dichte nach dem Pressen = 9.6708
Zunahme = 0.0021

Während Nr. 24, das dichtere Stäbchen, eine Abnahme des spezifischen Gewichtes zeigt, gibt das andere noch eine Zunahme an. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß die höchstmögliche Grenze für die Dichte dieser Woodschen Legierung nicht auch bei Nr. 25 bereits überschritten wurde, das ist vielmehr durchaus wahrscheinlich, nur liegt der Endwert 9.6708 des Rückganges immer noch höher als der Ausgangswert 9.6687.

Wir werden uns also vorzustellen haben, daß bei den beiden Stäbchen während des Pressens einmal die unvermeidlichen Gußfehler zugegangen sind, wodurch die Differenz der spezifischen Gewichte vor der Pressung von 0.0081 auf 0.0007 nach der Pressung, d. h. also wieder bis innerhalb der Fehlergrenzen zurückgegangen ist, und daß während der Steigerung bis auf 6600 Atmosphären Druck das Stadium der für diese Woodsche Legierung möglichen höchsten Dichte bereits überschritten wurde, und daß das Metall unter der Wirkung des steigenden Druckes eine molekulare Umlagerung erlitten hat, die zu einer Legierung von im Mittel 9.6712 spezifischer Schwere zurückführt.

¹ Vergl. oben S. 221 und KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER I. e., S. 256 u. 258.

Für diese Auffassung kann ins Feld geführt werden, dass eine erneute Pressung der Stäbchen, bei welcher der Druck um weitere 2000, also bis auf 8600 Atmosphären gesteigert wurde, an dem spezifischen Gewicht der Legierung nichts mehr zu ändern vermochte, denn nach derselben wurde für Nr. 24 die Dichte 9.6716, für Nr. 25 9.6719 gefunden. Aus den nach den zwei Pressungen ausgeführten 2×2 Dichtebestimmungen ergibt sich als Mittel für die geprefste Legierung 9.6717, und als Abweichung für Nr. 24: 0.0001 und 0.0002, für Nr. 25: 0.0009 und 0.0002. Also auch hier wieder eine so weitgehende Übereinstimmung, als sie die unvermeidlichen Fehlerquellen nur irgend gestattet.

Des weiteren wird die vorgetragene Ansicht durch das Folgende unterstützt.

Schon oben auf Seite 225 haben wir darauf hingewiesen, dass, um die, beim kalten Ziehen oder Walzen von Draht und ebenso beim kalten Pressen oder Walzen von Blechen, auftretenden „Spannungserscheinungen“, wie man sie mit einem Wort bezeichnet, die sich im Spröde- und Brüchigwerden der vorher geschmeidigen Metalle zeigen, hintan zu halten oder rückgängig zu machen, die Metalle erhitzt werden müssen.

Mit diesen äußerlich sichtbaren Umlagerungerscheinungen geht aber die besprochene Änderung der spezifischen Gewichte Hand in Hand, es war also vorauszusehen, dass mit dem Erhitzen ebenso wie die äußerlichen Veränderungen, auch die des spezifischen Gewichtes „hintan gehalten oder rückgängig gemacht“ werden könnte. Mehr schien sich als begründete Vermutung vorerst nicht aussprechen zu lassen. Überlegen wir aber weiter, so lässt sich doch noch folgendermaßen argumentieren.

Die von uns geschilderten Spannungserscheinungen verlieren sich beim Erhitzen offenbar dadurch, dass die den Molekülen oder Molekularverbänden erteilte Erhöhung der lebendigen Kraft dieselben befähigt, ihre gegenseitige Lage neu zu ordnen und damit dem Stoffe neue physikalische Eigenschaften zu erteilen.

Dass die Moleküle durch sehr hohe Drucke in eine besondere Lage gezwängt werden, ist unschwer verständlich, schwerer, dass sie nach Aufhebung desselben zum Teil wenigstens in dieser verharren, am schwersten aber, dass sie durch Druck in einen Zustand versetzt werden sollen, in dem sie für ihre Eigenbewegung einen größeren Raum beanspruchen als vorher, und doch zwingt uns der Rückgang des spezifischen Gewichtes zu dieser Annahme.

Wenn nun das Erhitzen die Rückkehr in den früheren Zustand veranlaßt, so werden auch die Moleküle oder Molekularverbände dadurch wieder in ihre frühere Lage zurückkehren, und wir kommen zu dem sonderbaren Schluss, daß infolge der Erhitzung dieselben wieder näher aneinander gerückt, will sagen, die Amplituden ihrer Schwingungen verringert werden und das spezifische Gewicht damit zunehmen muß.

Früher haben wir aber gesehen, daß ein unvermeidlicher Mangel allen unseren Zylindern, wie überhaupt allen geschmolzenen und wieder erstarrten Metallen anhaftet: die Gussfehler. Diese werden durch das Pressen, wie wir wissen, ausgeglichen und werden auch nach dem Erhitzen nicht wieder zur Geltung kommen können. Es wird also das geprefste Metall nach dem Erhitzen nicht nur bis zu dem spezifischen Gewichte vor der Pressung aufsteigen müssen, sondern bis zu dem Punkte höchster Dichte, der für dasselbe in diesem Zustand überhaupt erreichbar ist, und durch den es, unserer experimentell gestützten Annahme nach, hindurchgegangen sein muß.

Falls also neben der reversiblen Umlagerung nicht noch eine tiefergreifende einhergeht, was sehr wohl denkbar ist, wird demnach für ein betreffendes Metall auf dem Wege des vorhergehenden Pressens bis zur Lockerung und darauffolgendem Erhitzen der gewünschte Punkt höchster Dichte und damit sein wahres spezifisches Gewicht für den gewöhnlichen Zustand gefunden werden müssen.

Dauer und Temperatur der Erhitzung wird sich natürlich nach der Natur des betreffenden Metalles zu richten haben. Die erwähnte Woodsche Legierung schmolz bei 65° C. Die Stäbchen 24 und 25 wurden nach der zweiten Pressung $\frac{3}{4}$ Stunden in kochendem Aceton vom Siedepunkt 56.3° C. erwärmt. Damit vervollständigen sich die Beobachtungen an der Woodschen Legierung zu folgendem Bild.

Ganz zweifellos haben wir es in den beiden Fällen des letztgegebenen Beispiels mit ein und denselben Individuen, dem Stäbchen 24 einmal und dem 25 das andere Mal zu tun, und ebenso zweifellos kommen jedem dieser beiden Individuen je zwei verschiedene spezifische Gewichte zu. Die individuelle Verschiedenheit, die ja niemals gänzlich zu unterdrücken möglich sein wird, sowie die unvermeidlichen Versuchsfehler, kommen in der mittleren Reihe unter Δ zum Ausdruck; sie beträgt für das spezifische Gewicht der verschiedenen, aber gleich behandelten Individuen im Mittel 0.0005.

	Nr. 24	<i>A</i>	Nr. 25
1. Vor der Pressung	9.6768	0.0081	9.6687
2. Nach der Pressung	6.6716	0.0003	9.6719
	<hr/>		<hr/>
	-0.0052		+0.0032
2. Nach der Pressung	9.6716	0.0003	9.6719
3. Nach dem Erwärmen	9.6824	0.0006	9.6830
	<hr/>		<hr/>
	+0.0108		+0.0111
1. Vor der Pressung	9.6768	0.0081	9.6687
3. Nach dem Erwärmen	9.6824	0.0006	9.6830
	<hr/>		<hr/>
	+0.0056		+0.0143

Dagegen beziffert sich die Differenz der spezifischen Gewichte für die gleichen, aber verschieden behandelten Individuen auf 0.0119 im Mittel, d. h. sie nimmt den 24 fachen Wert der ersteren an und damit erscheint für diesen Fall ihre Tatsächlichkeit gesichert. Wir haben alles dies vorausgeschickt, um einmal den Beweis zu erbringen, dass der Begriff „spezifisches Gewicht“, so alt er auch ist, und ebenso der noch ältere, „Eigenschwere“, doch nicht so völlig sicher gestellt scheint, als bisher allseitig angenommen wird, denn von dem mehrfachen spezifischen Gewicht eines und desselben Individuums zu sprechen, ist für uns bislang ganz ungewohnt. — So erschien es also wohl lohnend, der zunächst ganz beiläufig gemachten Beobachtung weiter nachzugehen.

Wir wollten aber mit dem Gesagten noch weiter nachweisen, dass man auch so alten und rein technischen Verfahren, wie dem Drahtziehen, Blechwalzen und dem mehr modernen des Metallpressens, eine rein wissenschaftliche Seite noch abgewinnen kann, die, wie wir weiter unten zeigen werden, ein ganz spezielles und nicht geringes physiko-chemisches Interesse darbietet.

Da es sich in dem nun folgenden experimentellen Teil um sehr exakte Bestimmungen des spezifischen Gewichtes handeln wird, so ist es unsere Pflicht, zunächst die angewandte Methode selbst und die mit ihr zu erreichende und erreichte Genauigkeit zu prüfen.

Die Wage, die allein, und allein für diese Bestimmungen, benutzt wurde, ist von BUNGE in Hamburg mit Quarzschalen und Kollimatorablesung. Eine kleine Verbesserung, die, nach dem Vorbild an RUEPRECHTSchen Wagen, von KAHLBAUM nachträglich angebracht wurde — Antrieb und Dämpfung durch einen Strom

trockener Luft, die aus einem Gummiball unter die eine Schale geprefst wurde, zu regulieren, — hat sich recht gut bewährt.

Der Wagetisch war nach alter KAHLBAUMScher Methode an einem Balken der Decke befestigt, so dass er vollkommen unabhängig vom Fußboden, freihängend keinen unfreiwilligen Erschütterungen ausgesetzt war. Die Schwingungsdauer der Wage betrug 12 Sekunden und die Empfindlichkeit 9.5 Skt./mg.

Früher¹ hatte sich KAHLBAUM zugunsten der Pyknometer und gegen die Archimedische Methode ausgesprochen, aber er hat schon damals, ohne jedoch näher darauf einzutreten auf die sorgfältigen Untersuchungen von KOHLRAUSCH und HALLWACHS² hingewiesen, bei welcher Gelegenheit Professor F. KOHLRAUSCH zuerst³ sorgfältige Platinierung des Aufhängeplatinfadens empfohlen hat, deren günstigen Einfluss auch KAHLBAUM damals schon konstatieren konnte.⁴

Ein Fehler der Pyknometermethode ist unter allen Bedingungen der, dass man an eine Maximalgröfse des zu bestimmenden Objektes gebunden ist. Bei den folgenden Untersuchungen war die durch die früher angewandten Pyknometer gegebene schlechterdings nicht einzuhalten, so dass zu der Archimedischen Methode übergegangen werden musste.

Mit freundlicher Unterstützung des Herrn Dr. P. CHAPPUIS zu Basel, Ehrenmitglied, und Dr. CH. ED. GUILLAUME, Abteilungsvorstand des Bureau international des Poids et Mesures im Pavillon de Breteuil in Sèvres, die uns die bewährten Methoden dieses Institutes mitteilten, ist es uns gelungen, die von KAHLBAUM früher gerügten Mängel gänzlich zu beseitigen, so dass wir in der folgenden Arbeit die Auftriebsmethode nicht nur mit dem gleichen, sondern noch mit einem etwas günstigeren Erfolge, wie früher die pyknometrische, anwenden konnten. Dazu aber war es nötig, den Aufhängedraht so zu platinieren, wie es von KOHLRAUSCH empfohlen wurde.

Der Aufhängedraht von 0.32 mm Durchmesser wurde in 10% Platinchloridlösung gehängt, mit einer kleinen Batterie von drei Akkumulatoren über eine Wippe, die erlaubte, die Stromrichtung zu wechseln, verbunden. Das Wechseln des Stromes, das einige Male wiederholt wurde, diente dazu, den Draht zu reinigen. War

¹ KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER I. c., S. 205.

² Aus Versehen heifst es I. c., S. 202 KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER.

³ Wiedem. Ann. 56 (1895), 186.

⁴ KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER, S. 204. Anmerkung 1.

dies geschehen, so wurde er so lange platinirt, bis der Überzug sammetschwarz erschien, worauf er mit destilliertem Wasser abgespült, getrocknet, durch eine kleine Bunsenflamme gezogen und vor jeder Berührung geschützt aufbewahrt wurde.

Die auf diese Weise platinirten Drähte haben sich in der Tat ganz außerordentlich gut bewährt; die folgenden Tabellen mögen dafür Zeugnis ablegen. Wir haben dazu die Dämpfung der Wage in Luft und Wasser bestimmt.

I. Dämpfung der Wage in Luft.

Belastet mit einem Quarzstäbchen von 2.9302 g Gewicht.

Reiter auf 03	Reiter auf 02
+ 12.1	- 10.5
11.6	10.1
11.1	9.7
10.8	9.1
10.1	8.9
9.9	8.4
9.4	8.0
9.0	7.8
8.8	7.2
8.3	6.9
7.9	6.6
7.6	6.2
7.3	5.9
7.0	5.7
6.8	

Die Dämpfung beträgt im Durchschnitt 0.4 Skalenteile.

II. Dämpfung der Wage in Wasser.

Belastet mit obengenanntem Quarzstäbchen, welches an einem Schwimmer von 0.28 g Gewicht mittels eines dünnen, gut platinirten Platinfadens aufgehängt war.

Reiter auf 68			
+ 12.5	- 11.0	+ 14.0	- 12.1
9.8	8.9	11.8	10.3
7.4	6.8	9.0	8.0
5.5	5.0 frisch angetrieben	6.9	6.1
4.0	4.0	5.0	4.6
2.6	2.6	3.3	3.8
2.0		2.7	

Reiter auf 69		Reiter auf 68	
+ 12.0	- 8.8	+ 12.5	- 11.0
9.5	6.6	9.8	8.9
7.5	4.9	7.4	6.8
5.9	3.5	5.5	5.0
4.5	2.9	4.0	4.0
3.5	2.1	2.6	2.6
2.9	1.6	2.0	
2.1			

Die Dämpfung beträgt im Durchschnitt 1.6 Skalenteile.

Zum Vergleich fügen wir hinzu, dass KOHLRAUSCH in seiner Arbeit: „Dichtebestimmungen an äußerst verdünnten Lösungen“,¹ in der er die Wage mit 5 g belastete, als Dämpfungszahl 1.5 angibt, also einen dem unseren entsprechenden Wert.

Abgelesen wurden die vier ersten Stellen nach dem Komma, die 5. und 6. wurden in der folgenden Weise berechnet.

Z. B. Quarzstäbchen.

Aufgelegte Gewichte 2.9302.

Reiter auf 02		Reiter auf 03	
+ 13.0	- 13.0	+ 12.1	- 10.5
12.5	12.5	11.6	10.1
12.0	11.9	11.1	9.7
11.6		10.8	
$\frac{49.1}{4} = 12.3$	$\frac{37.4}{3} = 12.5$	$\frac{45.6}{4} = 11.4$	$\frac{30.3}{3} = 10.1$
- 0.2		+ 1.4	

Differenz der Ausschläge = 1.6, demnach $\frac{20}{16} = 1.2$. Also beträgt das Gewicht des Quarzstäbchens

2.930212.

Ehe wir nun aber zu der Mitteilung der von uns erhaltenen Resultate übergehen, soll auch an einem Beispiel, das wir beliebig herausgreifen, die Ausführung einer Dichtebestimmung mit allen Einzelheiten gezeigt werden.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines Drahtes aus Platin-iridium (90 % Pt und 10 % Ir., Handelsware von W. C. HERÄUS in Hanau) von 1 mm Durchmesser.

Zunächst, was stets vor jeder Belastung und nach jeder Entlastung geschah, wurde der Nullpunkt der Wage kontrolliert.

¹ Wied. Ann. Phys. 56 (1895), 190.

- | | | |
|----|--------|------------|
| 1. | Wägung | 33.05628 g |
| 2. | „ | 33.05626 g |
| 3. | „ | 33.05626 g |

Mittel: 33.05626 g

Nach jeder einzelnen Wägung wurde die Wage wieder entlastet und, wie gesagt, der Nullpunkt kontrolliert, und sind alle für die Berechnung der bestimmten spezifischen Gewichte verwendeten Zahlen, sowie hier, das Mittel aus drei Einzelwägungen.

Nach dieser ersten Wägung wurde der Draht, natürlich ohne von den Händen berührt zu werden, in den von KAHLBAUM¹ angegebenen Apparat, unter Wasser von der anhängenden Luft befreit, und im luftverdünnten Raum und immer unter dem luftfreien Wasser, zum Ausgleich der Temperatur, die Nacht über im Wägezimmer, dicht neben der Wage stehen gelassen.

Am andern Morgen wurde zunächst wieder der Nullpunkt der Wage kontrolliert, Luft in den Vakuumapparat gelassen und der Draht direkt aus dem luftfreien Wasser in das Wasser, in dem er gewogen werden sollte, und das ebenfalls die Nacht über neben der Wage gestanden hatte, gehängt. Beide Wässer waren doppelt destilliert. Aufgehängt wurde der zu bestimmende Draht an einem aus einem ganz dünnen Glasrohr gebogenen Glasbügel von rund 0.3 g Gewicht, der mit dem oben näher gekennzeichneten, haarsfeinen, platinierten Platindraht an der Wage befestigt war.

Da, wie oben gezeigt, ein gutes Platinieren ein maßgebender Faktor für eine einwandfreie Wägung ist, so wurde, sowie sich die geringste Störung zeigte, die Bestimmung abgebrochen und der Aufhängedraht erst von neuem platinirt.

Zum obigen Ausgleich der Temperatur, die an einem, von der Reichsanstalt geprüften, beständig in das Wägewasser hängenden Thermometer abgelesen wurde, wurde mit der Wägung stets erst eine Stunde oder länger nach dem Einhängen des Drahtes begonnen. Da stets bei Zimmertemperatur gewogen wurde, so konnte die Temperatur der verhältnismässig grossen, 350 ccm betragenden Wassermenge während einer Wägung unschwer konstant gehalten werden, und das um so mehr, als ein aufsen an der Wage angebrachtes Thermometer für eine Regelung der Zimmertemperatur die nötigen Winke gab.

¹ KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER I. e., S. 237.

Das Gewicht des 1 mm Platiniridiumdrahtes einschließlich des Bügels und Aufhängedrahtes in Wasser gewogen betrug:

1.	Wägung	31.80096 g
2.	„	31.80096 g
3.	„	31.80096 g
<hr/>		
Mittel: 31.80096 g		

Die Temperatur des Wassers betrug 15.7° C.

Das Gewicht von Bügel und Aufhängedraht in Wasser gewogen betrug:

1.	Wägung	0.28042 g
2.	„	0.28043 g
3.	„	0.28043 g
<hr/>		
Mittel: 0.28043 g		

Mithin:

$$\begin{aligned} \text{Draht in Wasser + Bügel usw.} &= 31.80096 \text{ g} \\ \text{Bügel usw.} &= 0.28043 \text{ g} \\ \text{Draht in Wasser} &= 31.52053 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Draht in Luft} &= 33.05626 \text{ g} = m \\ \text{,, Wasser} &= 31.52053 \text{ g} = m - w \\ \text{Wasserverdrängung} &= 1.53573 \text{ g} = w \end{aligned}$$

Aus diesen Daten berechnet sich das spezifische Gewicht bei der Beobachtungstemperatur, reduziert auf den leeren Raum und bezogen auf Wasser von 4° C. nach der Formel:

$$s = \frac{m}{w} (G - \lambda) + \lambda.$$

In dieser Formel ist:

m = dem Gewicht in Luft.

w = dem Gewichtsverlust in Wasser.

G = der Dichtigkeit des benutzten Wägewassers.

λ = der Dichtigkeit der Luft bezogen auf Wasser im Mittelwert.

Setzen wir die gefundenen Werte ein, so ergibt sich:

$$s = \frac{33.05626}{1.53573} (0.999024 - 0.00120) + 0.00120.$$

$$s = 21.4793.$$

Auf die Temperatur von 20° C. wird reduziert nach der Formel

$$S = s[1 + \alpha(t - T)],$$

worin s die gefundene Dichte bei der beobachteten Temperatur, α der kubische Ausdehnungskoeffizient des Platiniridiums, t die Beobachtungstemperatur und $T = 20^{\circ}$ C.

Setzen wir die Zahlenwerte ein, so erhalten wir in diesem Fall

$$S = 21.4793[1 - 0.00002552(20.0 - 15.7)].$$

Daraus ergibt sich

$$\mathbf{S = 21.4776}$$

als das spezifische Gewicht eines Platiniridiumdrahtes vom Durchmesser 1 mm und ungeglüht bei 20° C., reduziert auf den luftleeren Raum und bezogen auf Wasser von 4° C.

In gleicher Weise und auf die gleichen Normalen bezogen sind alle unsere Dichtebestimmungen ausgeführt worden, jedoch haben wir uns für die Festlegung der endgültigen Werte niemals an einer Bestimmung genügen lassen, vielmehr sind von den 176 Resultaten, die wir anzuführen haben werden, 38 das Mittel aus 3 und die übrigbleibenden 138 das Mittel aus 2, wie oben angegeben ausgeführten Dichtebestimmungen.

Aus allen diesen Zahlen haben wir als mittlere Abweichung für die endgültigen Resultate

$$\mathbf{0.00053}$$

berechnen können, eine Leistung, die als durchaus zufriedenstellend bezeichnet werden darf, und die zugleich für die Güte der von uns benutzten Apparate und Methoden beredtes Zeugnis ablegt.

Wir gehen jetzt in das spezielle Thema ein und behandeln die Änderung des spezifischen Gewichtes an Drähten.

I. Gezogene Drähte.

Es ist bekannt, dass sich nicht alle Metalle zu Draht ziehen lassen, dass vielmehr, worauf schon oben hingewiesen, die Dehnbarkeit auch als eine der integrierenden Eigenschaften anzusehen ist, die als eine Funktion des Atomgewichtes periodisch wiederkehrt. LOTHAR MEYER sagt darüber mit Bezug auf ihre Stellung in der Kurve der Atomvolumina:

„Die Eigenschaft der metallischen Dehnbarkeit zeigen nur solche Elemente, welche in einem Maximum oder Minimum der Kurve liegen oder unmittelbar auf ein solches folgen [es sind dies, wie bereits oben S. 224 gesagt, im wesentlichen die Glieder der 8. und der 1., 2. und 3. Gruppe]; und zwar liegen die leichten dehbaren Metalle in den Maximalpunkten und den an diese unmittelbar sich anschließenden, absteigenden Kurvenstücken (Li, Be; Na, Mg, Al; K, Ca; Rb, Sr; Cs, Ba); die schweren dehbaren Metalle dagegen in den Maximalstellen des IV., V., VI. und VII. Abschnittes und in den aus diesen unmittelbar aufsteigenden Stücken der Kurve (Fe, Ni, Co, Cu, Zn; Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn; Pt, Au, Hg, Tl, Pb). Die Abschnitte I, II und III enthalten keine Schwermetalle.“¹

Aber diese dehbaren Metalle sind darum doch noch nicht alles „Drahtmetalle“ wenigstens sind sie es nicht in dem Sinne, wenn wir „Drahtmetalle“ nur die nennen, die sich zu Draht ziehen lassen.

Li z. B. das erste und Pb das letzte der von LOTHAR MEYER aufgezählten Metalle sind solche Beispiele. Beide, Li und Pb, lassen sich wohl in Draht verwandeln durch Pressen oder Walzen; ziehen zu Draht lassen sie sich nicht. Versucht man solche Metalle zu ziehen, so gleiten sie wohl ein Stück weit zylindrisch durch das Zieheisen, nehmen dann aber mehr und mehr eine konische Gestalt an, bis sie hinter dem Zieheisen an der Anfassstelle abreissen. Die Kohäsion ist nicht stark genug, den Zug auszuhalten, sie wird gesprengt.

Zu diesen Metallen gehören neben dem genannten Li Na, K und wohl auch die anderen Alkalimetalle Rb und Cs. Für uns kommen sie alle, ihrer leichten Oxydierbarkeit wegen, nicht in Betracht.

Beryllium ist ein sehr hartes, dunkelstahlfarbenes Metall, so wenigstens ist es uns im Gegensatz zu dem als „zinkweis, hämmerbar und duktil“ beschriebenem² bekannt.³ Vermöge seiner großen Härte, seines geringen spezifischen Gewichtes und seiner Unangreifbarkeit, dürfte es zu den alleredelsten Metallen gehören. Die Unangreifbarkeit kann nicht wundernehmen, denn in der Reihe der Erdalkalien, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, wächst die Reaktionsfähigkeit mit dem Atomgewicht.

Nach unseren Erfahrungen ist Ba eines der reaktionsfähigsten aller Elemente, und auch das aggressive Radium soll ja in diese Gruppe gehören.

¹ Die Atome und ihre Eigenschaften. LOTHAR MEYER, 6. Aufl., S. 135.

² ERDMANN, Lehrbuch der anorganischen Chemie 1902, S. 573.

³ Aus der Sammlung des † Herrn EUGEN TORSSOW in Frankfurt a. M.

Ob das Be überhaupt zu den dehnbaren Metallen gerechnet werden darf, erscheint uns fraglich. Für unsere Zwecke kam es seiner Kostbarkeit wegen nicht in Betracht. Die anderen Erdalkalien, auch Magnesium, mussten ihrer leichten Oxydierbarkeit halber ausgeschaltet werden. Doch können Ca und Sr, wie das Mg, zweifellos in Draht verarbeitet werden, Ca ist ein ganz handliches Metall, das sich auf der Drehbank bearbeiten lässt. Sr ist ungemein zähe. Es ist also wohl mittels Analogieschlüssen vorauszusetzen, dass auch Ba sich wird wie Mg zu Draht pressen lassen. Von allen den genannten Alkalien und alkalischen Erden ist aber für unsere Zwecke keines zu verwenden, sondern allein das Erdmetall Aluminium.

In der zweiten von LOTHAR MEYER aufgezählten Gruppe lassen sich Zn, Sn und Pb nicht zu Draht ziehen, dagegen zu solchem walzen und pressen; sie und dazu die echten Drahtmetalle, Fe, Ni, Co, die sich nur bis zu einem gewissen Grade kalt ziehen lassen, werden also auch erst in zweiter Linie in Betracht kommen, weil ja gerade die Änderung, die ein kalt gezogener Draht durch diese Manipulation erleidet, uns hier in erster Linie interessiert. Queck- als flüssig fällt aus.

Von den übrig bleibenden, die nun alle kalt ziehbar sind, kommen Rhodium, Palladium usw., auch Indium¹ als zu kostbar und schwer beschafflich, und Thallium als zu oxydierbar nicht in Betracht, so dass uns zum Studium bleiben Cu, Ag, Au, dann Cd und Pt nebst Platinlegierungen und Al. Dazu haben wir noch gesellt, die sogenannte Aluminiumbronze, eine Al-Cu-Legierung.

Es liegt auf der Hand, dass die ersten Versuche mit einem Material ausgeführt wurden, das volle Garantie für Unveränderlichkeit bot, das war vor allem Platin. Da nun, wie schon oben gesagt wurde, für die Bestimmungen, um auch bei den schweren Metallen noch die dritte Dezimale sicher angeben zu können, mindestens 1.5 ccm angewendet werden mussten, und doch zuerst mindestens 3 Bestimmungen nebeneinanderher ausgeführt werden sollten, und das Laboratorium so reich an Platin nicht war, so wendeten wir uns um Aushilfe an die Firma W. C. HERÄUS in Hanau, die uns in ausgezeichnet liebenswürdiger Weise entgegenkam, indem sie uns nicht nur die rund 100 g Platin in liberalster Weise zur Verfügung stellte, sondern auch nach unseren Anweisungen die umständliche Arbeit, jeden der Drähte, um jede

¹ Ob Indium zu Draht ziehbar ist, erscheint uns fraglich, das gleiche gilt vom Thallium.

Verwechslung unmöglich zu machen, einzeln ziehen zu lassen, übernahm, denn damals beim Beginn der Arbeit waren im Laboratorium einmal die dazu nötigen Apparate (Drahtwalze) noch nicht vorhanden, und weiter wollten wir sicher sein, dass mit den Drähten auch rein technisch verfahren wurde.

Werkplatin.¹

Von dem HERÄUSSchen Handelsplatin wurden aus einem Barren dicht nebeneinander drei Zylinder von etwa 6 mm Durchmesser und 35 mm Höhe bei einem Durchschnittsgewicht von je 32 g abgedreht und ihre Dichte hier bestimmt. Alsdann wurden diese in Hanau, ganz dem technischen Verfahren entsprechend, durch Walzen und Schmieden zu Stäbchen von 3 mm Durchmesser und 55 mm Länge gestreckt, damit war ihnen die zum Drahtziehen notwendige Form gegeben.

Auch von diesen Stäbchen wurde in Basel das spezifische Gewicht genommen. Nach Hanau zurückgesandt wurde jedes dieser Stäbchen nacheinander, immer von der Firma HERÄUS, zu Draht von 1.0, 0.7 und 0.4 mm gezogen. Hier in Basel wurde deren Dichte bestimmt und sie nach vollendeter Bestimmung, wie das in der Fabrik der Brauch, durch 3 Minuten langes Erhitzen zur Weißglut erweicht und damit zur weiteren Verarbeitung vorbereitet. Ehe aber weiter gezogen wurde — die Drähte werden kalt gezogen —, wurden von den geglühten, erweichten Drähten wieder die Dichten genommen, so dass uns 3×3 Bestimmungen an sprödem und ebensoviel an elastischem Platindräht, also in Summa 18 Dichtebestimmungen von Platindrähten zur Verfügung standen.

Die zunächst bestimmten spezifischen Gewichte der 3 abgedrehten Zylinder und die daraus geschmiedeten und gewalzten Stäbe sollen nun in der folgenden Tabelle verglichen werden.

Tabelle 1.

Abgedrehte Zylinder (I) und geschmiedete und gewalzte Stäbchen (II).

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
I. Platinzylinder	21.2136 21.2137 21.2137	21.3061 21.3062 21.3057	21.1326 21.1323 21.1330
II. Platinstäbchen geschmiedet und gewalzt	21.4317 21.4316 21.4308	21.4192 21.4190 21.4201	21.4147 21.4145 21.4140

¹ Vergl. auch *Drudes Annal.* 14 (1904), 578.

Die Zahlen bestätigen vollauf das in der Einleitung Gesagte. Auch bei einem so vorzüglich geeignetem Material, wie Platin ist, zeigt sich, wie die Individualität der benutzten Proben das Resultat beeinflusst. Bei den in nächster Nachbarschaft aus demselben Barren gedrehten Zylindern beträgt die Differenz der Dichten bis zu 0.1734; durch Schmieden und Walzen wird dasselbe um rund 1 % im Mittel erhöht. Dagegen sinken die Differenzen der Dichten erheblich, und zwar auf 0.017 im Maximum, also genau auf den zehnten Teil des früheren Wertes. Auffallendes und Neues zeigen die Zahlen der Tabelle I nicht. Wir haben es eben mit Gussfehlern zu tun, die durch mechanische Kraft verringert werden.

Anders und interessanter ist das Bild, das uns Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Geschmiedete und gewalzte Stäbchen (II) und 1 mm Draht, kalt gezogen III.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
II. Platinstäbchen geschmiedet und gewalzt	21.4317 21.4316 21.4308	21.4192 21.4190 21.4201	21.4147 21.4145 21.4144 21.4140
III. Platindraht von 1 mm kalt gezogen	21.4139 21.4136 21.4132	21.4232 21.4224 21.4223	21.4229 21.4234 21.4233 21.4235

Nr. 1. Das auf das höchste Gewicht gehämmerte Platin zeigt einen erheblichen Rückgang der Dichte, und zwar um 0.0178, bei einem mittleren Fehler von 0.0004, also weit oberhalb der Fehlergrenze. Nr. 2 und Nr. 3, die in der Dichte zurückgeblieben sind, zeigen noch eine, wenn auch geringere Zunahme, um 0.0032 und 0.0089. Wie wir aber sehen werden, ist hinter dieser Zunahme aller Wahrscheinlichkeit nach schon eine Abnahme verborgen, die nur, weil Nr. 2 und Nr. 3 als Stäbchen nicht stark genug zusammengeschmiedet waren, nicht als solche zur Geltung kommt, und in ihrem Werte aus dem gleichen Grunde hinter der bei Nr. 1 gemessenen zurückbleibt. Die Maximaldifferenz ist noch weiter bis auf 0.0097 gesunken.

Wir haben also hier völlig das gleiche Bild, wie wir es oben in der orientierenden Diskussion über die Vorgänge beim Pressen und Ziehen von Drähten vorgeführt haben.

Es ist das für die richtige Beurteilung des Ganges der Änderung des spezifischen Gewichtes von der allergrößten Wichtigkeit.

Eine uneingeschränkte Regelmäßigkeit dieses Ganges kann nur dann statthaben, wenn wir es mit einer absolut fehlerfreien, vollkommen homogenen Masse zu tun haben, und eine solche steht uns für die Metalle erst nach mehr oder minder starkem Zusammendrücken, sei es durch direktes Pressen im Presskopf, wie bei der Woodschen Legierung S. 224, sei es durch Ziehen durch das Zieheisen, wie bei dem Kadmium S. 223, oder durch Hämmern und Walzen wie hier beim Platin, zur Verfügung.

Doch gehen wir fürs erste weiter und geben in der folgenden Tabelle die Resultate, die nun erhalten wurden.

Tabelle 3.

Platindraht von 1.0, 0.7 und 0.4 mm, kalt gezogen (III, V, VII) und nachträglich geeglüht (IV, VI, VIII).

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
III. Platindraht von 1 mm kalt gezogen	21.4139 21.4136 21.4132	21.4232 21.4224 21.4223	21.4229 21.4234 21.4235
IV. Draht Nr. III, 3 Min. weiss geeglüht	21.4317 21.4312 21.4314	21.4324 21.4320 21.4325	21.4325 21.4320 21.4326
V. Platindraht von 0.7 mm kalt gezogen	21.4180 21.4178 21.4186	21.4155 21.4159 21.4158	verunglückt
VI. Draht Nr. V, 3 Min. weiss geeglüht	21.4310 21.4315 21.4316	21.4318 21.4313 21.4313	21.4354 21.4349 21.4355
VII. Platindraht v. 0.4 mm kalt gezogen	21.4144 21.4143 21.4138	21.4149 21.4146 21.4147	21.4137 21.4135 21.4130
VIII. Draht Nr. VII, 3 Min. weiss geeglüht	21.4305 21.4310 21.4310	21.4304 21.4312 21.4313	21.4318 21.4322 21.4313

Das sind die Resultate! — Die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes, die Verschiedenheit desselben, ob die Drähte kalt gezogen, oder ob sie geeglüht sind, ist evident. Bei einem mittleren Fehler, der unter diesen durch das edle Material besonders günstigen Bedingungen nur 0.0004 beträgt, nimmt die Differenz einen mittleren Wert von 0.0164 an und wir dürfen als spezifisches Gewicht von diesem Werkplatin angeben

21.4316,

und für das gleiche Werkplatin kalt zu Draht gezogen

21.4152.

Hier möge es genügen, darauf hingewiesen zu haben, in eine Diskussion der Resultate werden wir erst am Schluss nach Mitteilung unseres gesamten Materials eintreten.

Der Draht Nr. 1 aus Werkplatin wurde noch bis auf 0.1 mm ausgezogen bestimmt, wiederum 3 Minuten auf Weifsglut erhitzt und von neuem bestimmt; das Resultat war:

Tabelle 4.

	Nr. 1
VIII. Draht Nr. VII, 3 Min. weiss gegläht	21.4305 21.4310 } 21.4308 21.4310
IX. Platindraht von 0.1 mm kalt gezogen	21.4130 21.4137 } 21.4133 21.4131
X. Draht Nr. IX, 3 Minuten weiss gegläht	21.4350 21.4342 } 21.4346 21.4343

Das ergibt für geglähten Draht **21.4327**,
für kalt gezogenen **21.4133**.

Bedenkt man, wie schwierig es ist, einen Draht von 0.1 mm Durchmesser und rund 165 m Länge zu bestimmen, so wird man zugeben müssen, dass die Abweichungen von den früheren Mitteln mit +0.0011 und -0.0019 keine zu grossen sind, bestätigt sind die früheren Beobachtungen unter allen Umständen.

Reines Platin.

Weitere Versuche wurden mit chemisch reinem Platindraht vorgenommen. (S. Tab. 5, S. 243.)

Für reines Platin ist die Differenz zwar kleiner, jedoch noch deutlich wahrnehmbar, und fällt sie bei einem mittleren Fehler von wiederum 0.0004 mit 0.0066 weit außerhalb der Grenzen derselben.

Tabelle 5.

Reiner Platindraht 32.83774 g von Durchmesser 0.7 mm, weiß geglüht (I) zu Draht von 0.4 mm kalt gezogen (II) und nachträglich 8 Minuten weiß ge-
glüht (III).

		<i>A</i>
I. Reiner Platindraht 0.7 mm, 3 Minuten weiss geglüht	21.4402	
II. Draht Nr. I zu 0.4 mm kalt gezogen	21.4331 21.4334 21.4342	- 0.0066
III. Draht Nr. II, 3 Minuten weiss geglüht	21.4404 21.4402 21.4403	+ 0.0067
Das ergibt für geglühten Draht für kalt gezogenen	21.4403, 21.4133.	
	<hr/> 21.4336.	

Platiniridium.

Größter wird die Differenz wieder beim Platiniridiumdraht, in dem sie sogar noch die beim Werkplatin beobachtete um ein Weniges übersteigt.

Tabelle 6.

Platiniridiumdraht 33.57658 g von 1.0, 0.7 und 0.4 mm kalt gezogen (I, III, V) und nachträglich geeglüht (II, IV, VI).

	<i>A</i>
I. Platiniridiumdraht von 1.0 mm kalt gezogen	21.4780 21.4772 } 21.4776 21.4775
II. Draht Nr. I, 3 Minuten weiss geglüht	21.4932 21.4938 } 21.4938 21.4944
III. Platiniridiumdraht von 0.7 mm kalt gezogen	21.4766 21.4776 } 21.4769 21.4766
IV. Draht Nr. III, 3 Minuten weiss geglüht	21.4926 21.4930 } 21.4929 21.4930
V. Platiniridiumdraht 0.4 mm kalt gezogen	21.4748 21.4750 } 21.4753 21.4762
VI. Draht Nr. V, 3 Minuten weiss geglüht	21.4946 21.4951 } 21.4948 21.4948

Auch hier ist die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte für den kalt gezogenen spröden Draht und für den weiter geglühten ganz deutlich, sie beträgt im Mittel 0.0172, während die mittlere Abweichung hier 0.0016 beträgt.

Es ergibt sich also für geglühten Draht **21.4938**,
für kalt gezogenen Draht **21.4766**.

Mit diesen 6 Tabellen waren die Bestimmungen am Platin und den Platinmetallen erledigt, gehen wir nun zu den Bestimmungen am

Gold

über. Für dies edle Metall lagen die Verhältnisse leider erheblich ungünstiger wie beim Platin, indem uns nur 2 Stäbchen von Feingold, im Gewicht von 1 = 14.72035 g und 2 = 9.79464 g zur Verfügung standen. Wir haben schon oben gesagt, dass, um tadellose Bestimmungen von der Schärfe, wie wir sie wünschten, auszuführen, rund 1.5 ccm nötig sind. Hier aber stand uns im ganzen nicht einmal soviel Gold zur Verfügung. Wir mussten uns also wohl oder übel mit einem geringeren Genauigkeitsgrad zufrieden geben. Das Gold haben wir in Basel selbst zu Draht gezogen.

Tabelle 7.

Zwei Goldstäbchen (I) des 1. von 14.7203 g und des 2. von 9.7946 g zu Draht von 1.0, 0.7 und 0.4 mm kalt gezogen (II, IV, VI) und nachträglich geglüht (III, V, VII).

	Nr. 1	Δ	Nr. 2	Δ
I. Goldstäbchen geglüht	19.2603} 19.2604 19.2604} 19.2605	-0.0097	19.2601} 19.2603 19.2605} 19.2507	-0.0091
II. Stäbchen I zu 1 mm Draht kalt gezogen	19.2509} 19.2507 19.2506} 19.2507	+0.0083	19.2518} 19.2512 19.2507} 19.2614	+0.0106
III. Draht Nr. II, 10 Min. weiß gegläht	19.2594} 19.2590 19.2585} 19.2590	-0.0083	19.2622} 19.2618 19.2614} 19.2618	-0.0117
IV. Draht Nr. III zu 0.7 mm kalt gezogen	19.2503} 19.2507 19.2511} 19.2507	+0.0098	19.2507} 19.2501 19.2496} 19.2501	
V. Draht Nr. IV, 10 Min. weiß gegläht	19.2610} 19.2605 19.2601} 19.2605	-0.0109	verunglückt	
VI. Draht Nr. V zu 0.4 mm kalt gezogen	19.2498} 19.2496 19.2494} 19.2496	+0.0095	19.2498} 19.2503 19.2508} 19.2503	+0.0103
VII. Draht Nr. VI, 10 Min. weiß gegläht	19.2580} 19.2581 19.2582} 19.2581		19.2612} 19.2606 19.2606} 19.2606	

Was wir oben gesagt, ist bestätigt, die Abweichungen zeigen

größere Werte, doch ließ sich das bei den geringen Mengen, die uns für die Dichtebestimmung zur Verfügung standen, nicht vermeiden, immerhin ist auch für diese Golddrähte der Unterschied zwischen hartem und weichem Draht sehr klar ersichtlich,

weicher Golddraht = 19.2601,

harter Golddraht = 19.2504,

also eine mittlere Differenz von rund 0.0100, die weit außerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Aluminium.

Das Aluminium des Handels ist ausnahmslos durch Silicium verunreinigt, nur äußerst schwer ist es, sich völlig kieselfreies Material zu verschaffen, auch die sonst so empfehlenswerte Destillation im Vakuum lässt sich hier nicht anwenden, da, wie der Schwamm Wasser, so die an den Gefäßwänden sich niederschlagenden Aluminiumtröpfchen reduziertes Silicium aus dem Quarz, Porzellan oder Glas aufsaugen. Vielfache und lang ausgedehnte Versuche KAHLBAUMS, ein luftdichtes, kieselfreies Gefäßmaterial zusammenzustellen, haben zu keinem Ziele geführt, so dass in dem Falle die sonst so bequeme Reinigungsmethode versagte.

Immerhin stand uns ein kleiner Barren völlig kieselfreies Aluminium zur Verfügung, das wir der Güte des verstorbenen Herrn EUGEN TORNOW in Frankfurt a. M. verdankten, und das wir zu den Versuchen mit Draht verwandten, während die hier angeschlossenen Versuche mit Blechen aus käuflichem Aluminium der Firma C. A. F. KAHLBAUM, Berlin, angestellt wurden.

Aus einem kleinen Stück des Barrens wurden 3 zylindrische Stäbchen, Nr. 4 von 3.36646 g, Nr. 5 von 3.33144 g und Nr. 6 von 3.31810 g gedreht und diese nach Feststellung der Dichte zu 1 mm Draht gezogen und darauf in einem bedeckten Porzellantiegel im Sandbade auf 470° erwärmt. Als Schmelztemperatur wurde 1879 850° C. von v. d. WEYDE nach CARNELLY angegeben,¹ während PICTET im gleichen Jahre 600° beobachtete.² Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement von KEISER und SCHMIDT gemessen und an einem Pyrometer der gleichen Firma abgelesen. (S. Tabelle 8, S. 246.)

Auch hier lässt sich eine, wenn auch nur geringe, Zunahme der Drähte beim Überführen des hart gezogenen in den weich ge-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 12 (1879), 441.

² Compt. rend. 88 (1879), (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN).

Tabelle 8.

Drei Stäbchen kieselfreien Aluminiums (I) Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6 zu Draht von 1 mm gezogen (II) und 10 Minuten auf 470° erwärmt.

	Nr. 4	Nr. 5	Δ	Nr. 6	Δ
I. Aluminium-Stäbchen	2.7018 2.7015	2.7017 2.7019	2.7021 2.7020	2.7005 2.7005	2.7005
II. Stäbchen I zu 1 mm Draht gezogen	fälschlich zu 0.1 mm Draht gezogen ¹	2.7010 2.7010	2.7010	2.6985 2.6975	2.6980 + 0.0040
III. Draht Nr. II, 10 Min. auf 470° erw.		2.7041 2.7041	2.7041	2.7025 2.7015	2.7020

glühten Draht wohl konstatieren, aber wenn auch die Einzelbestimmungen im Mittel unter einander nur um 0.0004 abweichen, so differieren doch die Werte der beiden erwärmten und der beiden kalt gezogenen Drähte unter sich so sehr, dass bei der bedeutenden Geringfügigkeit der Unterschiede, hart und weich, wir die ganze Tabelle nur mit einem Fragezeichen versehen veröffentlichen könnten, wenn nicht die folgenden Zahlen die Tatsächlichkeit der gefundenen Differenz voll bestätigten, wie das Tabelle 9 lehrt.

Wir haben hier zwei Aluminiumbleche, Nr. 1 von 11.57920 g und Nr. 2 von 23.28935 g benutzt, dieselben wurden gewalzt und

Tabelle 9.

Zwei Aluminiumbleche 1 und 2 von 0.5 mm Dicke (I) 10 Minuten auf 470° C. erhitzt (II), dann zu Blech von 0.25 mm weiter gewalzt (III) und von neuem auf 470° C. wieder 10 Minuten erhitzt.

	Nr. 1	Δ	Nr. 2	Δ
I. Aluminiumblech, kaltgewalzt 0.5 mm	2.7106 2.7105	2.7106	2.7106 2.7107	
II. Blech Nr. I, 10 Minuten auf 470° erhitzt	2.7134 2.7133	2.7133	2.7139 2.7140	+ 0.0033
III. Blech Nr. 1 auf 0.25 mm kalt weiter gewalzt	2.7110 2.7103	2.7107	verunglückt	
IV. Bleche III, 10 Minuten auf 470° erhitzt	2.7124 2.7123	2.7124	2.7126 2.7134	+ 0.0023 (auf I bezogen)

¹ Damit solche Versehen nimmer vorkamen, haben wir fürder das Walzen und Ziehen der Drähte, nach Anschaffung einer Drahtwalze und der nötigen Zieheisen im Laboratorium selbst vorgenommen.

dann, um besser gewogen werden zu können, ziemlich eng zusammengerollt und wie der Draht im verschlossenen Porzellantiegel erhitzt, von neuem gewogen, aufgerollt, frisch gewalzt, zusammengerollt, wieder gewogen, erhitzt und von neuem bestimmt.

Wenn auch die Dichte dieses käuflichen Aluminiumbleches, offenbar durch etwas Eisen verunreinigt, im Mittel um 0.0100 höher ist, als das zu Draht gezogene kieselfreie, so ist doch der Unterschied zwischen hart und weich für die Drähte ungefähr der gleiche, wie für die Bleche.

Als Differenz zwischen hartem und weichem Draht und als mittlere Differenz sehen wir von dem offenbar zu niedrig gefundenen Blech Nr. 1, IV., ab, für die entsprechenden Bleche sind folgende Zahlen gefunden:

Harte und weiche Drähte, Differenz 0.0035
Harte und weiche Bleche, Differenz 0.0028
0.0007.

Also ein Unterschied, der sich durchaus innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen hält.

Kadmium.

Aufser den schon oben S. 223 erwähnten ersten Versuchen mit Kadmium, die noch von Herrn Dr. TH. UMBACH angestellt waren, haben wir noch die 3 folgenden Versuchsreihen mit dem gleichen Metall angestellt. Von den verwendeten Stäbchen waren 1 und 2 aus Kadmium, das wir selbst destilliert hatten vom Gewicht 10.90463 und 10.00983, und ein Stäbchen von C. A. F. KAHLBAUM, Berlin, Nr. 3, vom Gewicht 10.80925. Hier bot das Erwärmen wegen der eintretenden Oxydation einige Schwierigkeiten, wie denn überhaupt das Erwärmen auf höhere Temperatur teils wegen der schon genannten Oxydation, teils wegen der allen¹ Metallen zukommenden Eigenschaft, Gase zu adsorbieren oder zu okkludieren, nicht nur einer exakten Bestimmung der spezifischen Gewichte erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellt, sondern die Ausführung zuweilen direkt hindert, wie das z. B. für das Silber und Kupfer, bei welchen Metallen wir darauf noch weiter zurückkommen werden, der Fall war.

¹ WARBURG, Lehrbuch der Experimentalphysik, S. 102.

Hier beim Kadmium lagen die Verhältnisse wesentlich günstiger. Zwar konnte es, der Oxydation wegen, nicht direkt in Luft erhitzt werden, doch genügte die Anwendung eines Stromes von trockenem Stickstoff, es unverändert erwärmen zu können.

Der Schmelzpunkt des Kadmiuns liegt um 310° C.,¹ und so wurde bis 270° C. erhitzt. Zuerst in dem gleichen Apparate, in dem früher das Aluminium erhitzt worden war. Derselbe bewährte sich jedoch hier nicht, sei es, dass der Stickstoff nicht genügend trocken war, sei es, dass er beim Einströmen Luft mit rifs, jedenfalls oxydierte der erste Draht aus destilliertem Kadmium, so dass er zu weiteren Bestimmungen nicht mehr benutzt werden konnte. Die beiden anderen Drähte wurden bis an das Knie eines mit Stickstoff gefüllten, rechtwinklig nach oben gebogenen Rohres von schwer schmelzbarem Glase, und dann in einem wohlgetrocknetem Strom dieses Gases auf die angegebene Temperatur, die an einem in den senkrechten Teil des Rohres eingelassenen Thermometer, dessen Kugel sich dicht über den Kadmiumdrähten befand, abgelesen wurde, 10 Minuten lang erwärmt.

Dass bei dieser Behandlung von dem Kadmium weder etwas verloren ging, noch ein Gas aufgenommen wurde, zeigen die folgenden Zahlen, die an dem zweiten Draht aus destilliertem Metall beobachtet wurden.

1 mm Draht vor dem Erwärmen 9.81555 g

1 mm Draht nach dem Erwärmen 9.81553 g

0.5 mm Draht vor dem Erwärmen 9.71964 g

0.5 mm Draht nach dem Erwärmen 9.71960 g.

Da sich eine Anzahl der für die Darstellung reinen Stickstoffs empfohlenen neueren Methoden nach unseren Erfahrungen nicht bewährt haben, griffen wir auf eine ältere, von WOLCOTT GIBBS² angegebene und von RUDOLF CHRISTIAN BÖTTGER³ modifizierte zurück, die wir hier, weil sie sich in der Tat als außerordentlich bequem und zuverlässig erwiesen hat, mitteilen wollen.

In einem Kölbchen werden zu 90 g Wasser nacheinander 10 g fein gepulvertes, doppelt chromsaures Kali, 10 g Ammoniumnitrat und 10 g Kaliumnitrit hinzugefügt und schwach erwärmt. Man er-

¹ NIES und WINKELMANN, *Wiedem. Annalen* **13** (1881), 68.

² Ber. deutsch. chem. Ges. **10** (1877), 1387. Über die Bereitung des Stickstoffes.

³ Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M., 1876/77, S. 24.

hält reinen Stickstoff unter Aufbrausen so leicht wie Kohlensäure.¹ Der Stickstoff wurde in einem Gasometer gesammelt, der Vorsicht halber durch Eisensulfatlösung geleitet und gut getrocknet unter leichtem Druck über das erwärmede Kadmium getrieben. Dabei ergaben sich folgende Resultate.

Tabelle 10.

Drei gegossene Kadmium-Stäbchen Nr. 1 und Nr. 2 destilliert, Nr. 3 von KAHLBAUM-Berlin (I), kalt zu Draht von 1 mm gezogen (II), erhitzt (III), kalt zu Draht von 0.5 mm gezogen (IV) und wieder auf 270° erhitzt (V).

	Nr. 1	Δ	Nr. 2	Δ	Nr. 3	Δ
I. Kadmium-Stäbchen	8.6448 8.6448		8.6422 8.6433	8.6429	8.6328 8.6328	
II. Stäb. I zu 1 mm Draht kalt gezogen	8.6405 8.6413	-0.0039	8.6421 8.6413	8.6417	8.6406 8.6410	8.6408
III. Draht Nr. II, 10 Min. auf 270° erw.	oxydiert		8.6428 8.6424	8.6426	8.6436 8.6435	+0.0028
IV. Draht III zu 0.5 mm kalt gez.			8.6388 8.6380	8.6384	8.6379 8.6371	8.6375
V. Draht IV 10 Min. a. 270° erw.			8.6438 8.6450	8.6444	8.6426 8.6431	+0.0054

Das Bild, das die Tabelle uns gibt, ist besonders in den beiden ersten Horizontalen etwas unruhig, das liegt wohl daran, dass hier noch die Gussfehler ihren Einfluss geltend machen; für die 3 letzten Horizontalen ist die Übereinstimmung nicht unbefriedigend, und das um so mehr, wenn man in Betracht zieht, dass kleine Temperaturschwankungen ja ihren Einfluss ausüben müssen.

Legen wir diese 9 Werte unserem Vergleich zugrunde, so finden wir als Dichte für

$$\text{erwärmten Draht } 8.6434 - 0.0055 \Delta \\ \text{für kalt gezogenen Draht } 8.6379$$

bei einer mittleren Abweichung von 0.0007.

Die Zahl für weiches Kadmium steht scheinbar im Widerspruch mit dem in der Einleitung mitgeteilten, wo wir als spezifisches Gewicht des kalt gezogenen Drahtes den von Herrn Dr. UMBACH ge-

¹ Vergl. auch BENDER und ERDMANN, Chemische Präparatenkunde, Bd. 1, S. 232.

fundenen Wert 8.6433 angegeben hatten. Der Widerspruch ist aber in der Tat nur ein scheinbarer, das damals verwendete Kadmiumstäbchen zeigte das spezifische Gewicht 8.6409, stieg also beim Ziehen zu 1 mm Draht um 0.0024. Das in Tabelle 8 unter Nr. 3 aufgeführte Cd, KAHLBAUM, Berlin, dagegen um 0.0080 von 8.6328 auf 8.6408. Nun ist es sehr wohl möglich, dass das erstere mit 8.6433 gerade den höchsten Wert, durch den es ja hindurchgehen musst, erreicht hatte, und wenn es erwärmt worden wäre, was aber damals auch gar nicht in unserem Plane lag, unverändert geblieben wäre, während der Stab Nr. 3 wegen der größeren Gußfehler den Punkt höchster Dichte noch nicht erreicht hatte und dieselbe erst durch die unter dem Einfluss der Erwärmung stattfindende Umlagerung gewann, worauf dann das spezifische Gewicht bis auf 8.6436, gegenüber dem Mittelwert 8.6434 und dem UMBACHSchen 8.6433, stieg.

Es finden sich überhaupt, und müssen sich finden, immer Übergänge, die zu Zwischenwerten führen. Kadmium lässt sich z. B. ganz gut ziehen und bleibt noch weich, nur ganz langsam schreitet die Änderung des inneren Aufbaues und damit die der Härte und Elastizität vorwärts. Wir haben z. B. einen Zylinder von etwa 6 mm Durchmesser aus Kadmium zuerst zu Draht von 1 mm ausgewalzt und ihn dann weiter bis auf 0.25 mm, also durch 15 Löcher unseres Zieheisens weiter gezogen; bei den ersten 10 Löchern ging das ganz ohne Schwierigkeit, aber vom Durchmesser 0.5 mm an begann der Draht zu reißen, dennoch gelang es uns, unter Anwendung der allergrößten Vorsicht ihn bis auf 0.25 mm weiter zu ziehen. Dabei wurde der Draht zusehends härter und elastischer, so dass der 0.25 mm Draht, wenn man ihn auf einen Zylinder von etwa 5 mm Durchmesser zu einer Spule aufwickelte, deutlich federte.

Es muss also ohne Zweifel die innere Umlagerung, Schritt für Schritt, stattgefunden haben, welche diese Änderung der physikalischen Eigenschaften bedingt; eine solche aber an einem so dünnen Draht, an dem sie am weitesten fortgeschritten zu sein scheint, mit Hilfe der Änderung des spezifischen Gewichtes nachzuweisen, ist ungemein schwierig.

Die zu einer exakten Bestimmung der Dichte des Kadmiumpflegte Menge beträgt etwa 12 g, das ergäbe für einen Draht von 0.25 mm Durchmesser eine Länge von 28 m mit einer Oberfläche von 22000 qmm.

Einen solchen Draht zu ziehen wäre an sich schon eine äußerst

subtile Arbeit. Dazu kommt neben der Unhandlichkeit dann auch die Schwierigkeit, ein so leicht oxydierbares Metall, wie es das Kadmiuum ist, welches von dem für das Ziehen notwendigen, an dem Draht haftenbleibenden Fett befreit und dazu sehr energisch gereinigt werden muß, bei all' den hierzu nötigen Operationen völlig blank zu erhalten.

Es würde demnach ein Versuch mit so weit oder noch weiter gezogenen Drähten kaum einen Erfolg versprochen haben, weil die Fehlerquellen so wachsen würden, daß sie bei einer mittleren Differenz der Dichten von nur 0.006, wie wir sie nachweisen konnten, sich bis dicht an diese Grenze herandrängen würden. Deshalb ist von einer Fortsetzung der Versuche abgesehen worden.

Nickel

Von den in die 8. Gruppe des periodischen Systems gehörigen minder edlen Drahtmetallen, dem Fe, Ni und Co, haben wir nur mit einem, mit dem Nickel, völlig befriedigende Resultate erzielen können.

Ein von KAHLBAUM, Berlin, bezogenes Stück Nickeldraht von rund 26 g Gewicht bei einem Durchmesser von 1 mm wurde kalt weiter bis auf 0.8 mm gezogen; das entspricht nach unserem Zieheisen einem viermaligen kalten Ziehen, wobei der Draht völlig hart und elastisch wurde. Er wurde dann aufgewickelt und das spezifische Gewicht wie gewöhnlich bestimmt. Dann wurde er in der gleichen Wicklung 2 Stunden rot geglüht und wiederum die Dichte bestimmt. Der früher harte Draht wurde beim Glühen völlig unelastisch und weich, etwa so wie Bleidraht.

Frühere Versuche hatten uns beigelehrt, daß beim Glühen die Evakuierung mit großer Sorgfalt, um jede Oxydation zu vermeiden, durchgeführt werden mußte; deshalb wurde in diesem Falle der aufgerollte Draht in einer der früher¹ als Destillationsapparat dienenden U-förmigen Porzellanröhren in weitgetriebenem Vakuum der Quecksilberpumpe 2 Stunden hindurch bis zur Rotglut erhitzt.

Der Draht bleibt bei dieser Behandlung vollkommen blank, er wird nicht oxydiert, sondern erleidet vielmehr einen kleinen Gewichtsverlust, was ja, da das Glühen im Vakuum vorgenommen wurde, nicht verwunderlich ist; hat doch KAHLBAUM schon früher

¹ Vergl. KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER, *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 192.

nachgewiesen, dass Nickel nicht zu den besonders schwer flüchtigen Metallen gehört.¹ Z. B.:

$$\begin{array}{l} \text{Ni-Draht 1 vor dem Glühen} = 13.66073 \\ \text{Ni-Draht 1 nach dem Glühen} = 13.65710 \\ \text{Differenz} = 0.00363. \end{array}$$

Der so behandelte Draht blieb also, wie gesagt, völlig blank und wurde dabei so weich, dass sich der immerhin noch 0.8 mm dicke, spulenförmig gewickelte Draht fast so leicht wie Bleidraht auseinanderziehen ließ.

Die spezifischen Gewichtsbestimmungen ergaben an zwei Proben Nickeldraht folgendes Resultat.

Tabelle 11.

Nickeldraht, KAHLENBAUM von 1 mm kalt auf 0.8 mm gezogen (I) und im Vakuum auf Rotglut 2 Stunden erhitzt (II).

	Nr. 1	Δ	Nr. 2
I. 0.8 mm Draht kalt gezogen	8.7602 8.7599	8.7601 8.7597	0.0005
II. Draht I, 2 Stunden im Vakuum geglättet	8.8446 8.8443	8.8445 8.8431	0.0011

Im Mittel also harter Draht **8.7599**

„ „ „ weicher „ **8.8439**

Δ **0.0840**

Es steht also einer mittleren Differenz von **0.0008** für gleich behandelte Drähte eine solche von **0.0851** für verschieden behandelte Drähte gegenüber. Immerhin ist der Versuch, wegen des sehr hohen Wertes der Differenz zu wiederholen.

Eisen.

Die Versuche mit Eisen haben zu keinem uns genügenden Resultat geführt.

Als reinstes im Handel vorkommendes Eisen gilt der Klavier- und der Blumendraht, der jedoch immer noch 0.2—0.4 % Kohlenstoff enthält.

Es wurden zunächst zwei Stücke Klavierdraht von 1 mm

¹ Vergl. Baseler Verhandlungen, Bd. 15, 1901, S. 7.

Durchmesser, je rund 20 g schwer, bestimmt und darauf im Porzellanrohr unter 15 mm Druck bei 800° C. während 10 Minuten geglüht.

Da der Eisendraht wesentlich unbiegsamer und härter als der Nickeldraht ist, ließ er sich in unsere U-förmigen Destilliergefäße aus Porzellan nicht einführen. Es musste deshalb ein gerades Porzellanrohr verwendet werden, von dem uns jedoch nur ein an beiden Seiten offenes zur Verfügung stand. Das 1 m lange, beiderseitig offene Rohr wurde zur Erwärmung in einen Verbrennungs-Ofen gelegt und das eine Ende verschlossen; das andere trug einen Gummistopfen, durch den ein Glasrohr zu einer Wasserstrahlpumpe führte.

Von der Anwendung der Quecksilberpumpe musste in diesem Falle abgesehen werden, weil bei der bedingten horizontalen Lage des Rohres sich eine vollkommene Dichtung, so dass die ihrer Natur nach nur langsam schöpfende Quecksilberpumpe wirklich in Funktion tritt, nur sehr schwer würde erzielen lassen.

Beide Enden des Porzellanrohres wurden, je etwa 25 cm weit, mit einem dünnen Bleirohr, durch welches beständig Wasser laufen gelassen wurde, spiraling umwickelt und so gekühlt. Der Eisendraht war in die Mitte des Rohres geschoben worden und nur dort wurde erhitzt. Die Temperatur wurde mit einem Pyrometer gemessen.

Es wurde nun geglüht; die Wägung vor- und nachher ergab z. B. für den Draht Nr. 1 einen Gewichtsverlust von 0.02 g. Das ist an sich nicht viel, darf aber bei einem so kurzen Erwärmen unter verhältnismäßig hohem Druck sicher nicht auf verdampftes Eisen, sondern muss auf einen Verlust an Kohlenstoff geschoben werden. Dieser Verlust an Kohlenstoff wird aber ebenfalls im Sinne einer Erhöhung auf die Änderung des spezifischen Gewichtes einwirken müssen.

Andererseits wird sich, da nicht im absoluten Vakuum gearbeitet werden konnte, eine geringe Oxydation ebenfalls nicht völlig vermeiden lassen, welche nun ihrerseits das Resultat im entgegengesetzten Sinne fälscht, so dass die erhaltenen Zahlenwerte in jedem Falle nur apokryphe sind.

Zwei Versuche, 0.5 mm Blumendraht in silikatfreien — um die Aufnahme von Kieselsäure zu vermeiden — Tiegeln zu schmelzen und den Kohlenstoff aus dem geschmolzenen Eisen wegzubrennen, missglückten, da trotz großer Vorsicht beide Tiegel im Knallgas-gebläse durchbrannten. Den Versuch, in einem Kalkiegel auszuführen,

wurde unterlassen, da nach den Angaben von BRAUNE¹ die Stickstoffaufnahme in das Eisen nicht auf Roheisen beschränkt ist, sondern bei allen Prozessen vor sich geht, bei welchen unter hoher Hitze und basischer Schlacke Stickstoff und Kohlenstoff auf ein reaktionsfähiges Eisen einzuwirken Gelegenheit haben.

Die für Eisen erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

Klavierdraht, 1 mm dick.

	Nr. 1	Δ	Nr. 2
I. ungeglüht	7.7775 7.7781} 7.7778	0.0012	7.7767 7.7765} 7.7766
II. 10 Minuten bei 15 mm Druck geglüht	7.7930 7.7936} 7.7933	0.0064	7.8012 7.8002} 7.8007
	$\Delta + 0.0155$	0.0074	$\Delta + 0.0241$

Wie oben gesagt, können diese Zahlen nicht als genügend angesehen werden, immerhin sprechen sie jedenfalls für eine Änderung der Dichte beim Glühen. — Mit dem letzten hierher gehörigen Metall, dem Kobalt, konnten Versuche nicht angestellt werden, da es uns nicht gelang, Kobaltdraht zu beschaffen. — Ebenso wie beim Eisen und aus demselben Grunde missglückten die Versuche an den beiden letzten untersuchten Metallen, dem Silber und Kupfer.

Silber.

In seiner bekannten Arbeit über Legierungen² sagt MATTHIESSEN: „Mit dem Silber war es nicht möglich, übereinstimmende Resultate zu erhalten, obgleich es unter Borax, Chlornatrium, Holzkohle und im Wasserstoffstrom geschmolzen worden war. Der oben angeführte Wert 10.4681 ist das Mittel aus dreizehn verschiedenen Bestimmungen, welche zwischen 10.244 und 10.511 variierten.“ —

Diese Beobachtung MATTHIESSENS haben auch wir bestätigen können, es ist auch uns nicht gelungen, für das Silber genügend übereinstimmende Resultate zu erhalten.³

¹ Über eine schnelle Methode für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Eisen und Stahl. Dissertation, Basel 1905, S. 10.

² Pogg. Ann. 110 (1860), 26.

³ Vergl. auch STAS, De l'argent. Oeuvre posthume. T. 49. 1892. des Mémoires de l'Académie de Belgique.

Zuerst wurde Silberdraht, ebenso wie früher das Aluminium, im Sandbade in einem bedeckten Tiegel auf 600° erhitzt; das Gewicht desselben war:

$$\begin{array}{l} \text{vor dem Erhitzen} = 12.00322 \\ \text{nach , , } = \underline{12.01188} \\ \text{das entspricht einer Zunahme von 0.00866} \end{array}$$

die sich aus aufgenommenen Sauerstoff erklärt. Ein Versuch, denselben durch Erhitzen im Vakuum zu entfernen, mifslang. Es wurde dann ein Stäbchen reinen Silbers von HERÄUS in Hanau bestimmt, dasselbe ergab die Dichte:

$$\left. \begin{array}{r} 10.3641 \\ 10.3635 \\ 10.3636 \end{array} \right\} 10.3637.$$

Der Zylinder wurde gewalzt und zu Draht von 1 mm gezogen. Als Dichte wurde gefunden:

$$\left. \begin{array}{r} 10.4603 \\ 10.4610 \end{array} \right\} 10.4607.$$

Im Kohlensäurestrom geglüht:

$$\left. \begin{array}{r} 10.4472 \\ 10.4478 \end{array} \right\} 10.4475.$$

Zu 0.7 mm Draht gezogen:

$$\left. \begin{array}{r} 10.4416 \\ 10.4404 \end{array} \right\} 10.4410.$$

Von neuem im Kohlensäurestrom geglüht:

$$\left. \begin{array}{r} 10.4493 \\ 10.4484 \end{array} \right\} 10.4489.$$

Auf 0.5 mm Draht kalt gezogen:

$$\left. \begin{array}{r} 10.4363 \\ 10.4355 \end{array} \right\} 10.4359.$$

Ein weiterer Versuch wurde mit einem Stäbchen aus destilliertem Silber von 30.29323 Gewicht vorgenommen.

Dichte des Stäbchens:

$$\left. \begin{array}{r} 10.4726 \\ 10.4722 \end{array} \right\} 10.4725.$$

Stäbchen im N-Strom bei 800° geglüht:

$$\left. \begin{array}{l} 10.4756 \\ 10.4765 \end{array} \right\} 10.4761.$$

Zu 1 mm Draht gezogen:

$$\left. \begin{array}{l} 10.4469 \\ 10.4457 \end{array} \right\} 10.4463.$$

15 Minuten bei 15 mm Druck geglüht:

$$\left. \begin{array}{l} 10.3950 \\ 10.3951 \end{array} \right\} 10.3951.$$

Dieser Draht ließ sich, da er vollkommen kristallinisch geworden war, kalt nicht weiter ziehen, er brach beständig ab.

Auch diese Zahlen können, wie gesagt, nicht für sich gegen die bei den anderen Metallen gegebenen ausgespielt werden; die Änderung des spezifischen Gewichtes wird hier durch Gasaufnahme mit beeinflusst und es kann nicht gesagt werden, was und wieviel auf das eine und auf das andere Konto zu setzen ist. Es war aber, gerade weil sie unseren sonstigen Beobachtungen widersprechen, Pflicht sie hier aufzuführen.

Kupfer.

Mit dem Kupfer wurde eine grösere Anzahl von Versuchen angestellt, die jedoch so wenig wie die beim Eisen und beim Silber ein befriedigendes Resultat ergaben. Zunächst wurde ein Versuch mit dem früher schon von KAHLBAUM¹ benutzten Røroskupfer, ein Konverterkupferraffinat von:

99.92 % Cu
0.02 % Ag
0.04 % Ni
0.02 % Fe

angestellt.

Ein Stäbchen dieses Kupfers von rund 10.5 g Gewicht, das 3 Jahre früher bis auf 12000 Atmosphären geprefst war und dessen Dichte damals zu 8.8709 bestimmt war, wurde zunächst bestimmt und diesmal die Dichte gefunden zu:

$$\left. \begin{array}{l} 8.8788 \\ 8.8791 \end{array} \right\} 8.8790.$$

¹ Z. anorg. Chem. 29 (1902), 200 und Verhandl. der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. 15, 1901, S. 12.

Die Steigerung des spezifischen Gewichtes darf nicht auffallen, es ist erstens außerordentlich schwer, dass zwei Bestimmer nach Jahren für das gleiche Objekt, das wie Cu nicht einmal völlig unveränderlich ist, durchaus übereinstimmende Werte finden, und dann ist auch nicht ausgeschlossen, dass der durch hohes Pressen veranlaßte Rückgang der Dichte, der doch nur aus einer gewaltigen Störung des natürlichen Gleichgewichtszustandes erklärliech ist, nicht nur unter dem Einfluss der Wärme schnell, sondern auch unter dem Einfluss der Zeit langsam¹ wieder aufgehoben werden wird.

Der Kupferzylinder wurde zu einem Draht von 1.5 mm gewalzt, die Dichte blieb unverändert.

$$\begin{array}{c} 8.8788 \\ 8.8785 \end{array} \} 8.8787.$$

Dieser Draht wurde zu 1.2 mm kalt weiter gezogen und ergab nun die Dichte:

$$\begin{array}{c} 8.8701 \\ 8.8706 \end{array} \} 8.8704.$$

Darauf gegläüht und zu 0.7 mm weiter gezogen ergab sich die Dichte:

$$\begin{array}{c} 8.8627 \\ 8.8638 \end{array} \} 8.8633.$$

Also eine deutliche Abnahme, die nach 10 Minuten langem Glühen im Stickstoffstrom wieder stieg, indem die Dichte gefunden wurde zu:

$$\begin{array}{c} 8.8765 \\ 8.8773 \end{array} \} 8.8769.$$

Weiter auf 0.4 mm gezogen sank das spezifische Gewicht des Drahtes wieder auf:

$$\begin{array}{c} 8.8604 \\ 8.8614 \end{array} \} 8.8609,$$

um, nachdem wieder 10 Minuten lang im N-Strom gegläüht worden war, auf

$$\begin{array}{c} 8.8772 \\ 8.8773 \end{array} \} 8.8772$$

zu steigen.

¹ Vergl. SPRING, *Chemiker-Ztg.* 15 (1891), 565, und das weiter unten am Schlusse gesagte.

Die Bewegung der Änderung der Dichte ist ja eine ziemlich regelmässige, dem Sinken der Dichte nach dem Ziehen folgt stets wieder eine Steigerung nach dem Erhitzen, aber um als Zahlenwerte Anspruch auf Beachtung erheben zu können, zeigen die für den gleichen Zustand gefundenen, doch zu wenig Übereinstimmung, und das um so mehr, wenn wir in Betracht ziehen, dass wir es mit einem Metall von hervorragender Reinheit, und durch das Pressen auf 12000 Atmosphären von hervorragender Gleichförmigkeit der Struktur zu tun haben.

Weitere Versuche mit Kupfer geben uns dann auch noch wesentlich unsichere Resultate, obwohl auch hier das Metall, sogenanntes „elektrolytisches Kupfer“, will sagen Kupfer für elektrolytische Zwecke in Drahtform, offenbar von recht einheitlicher Struktur war; wie das das gleichmässige, spezifische Gewicht dreier von einem Stück geschnittener Stäbchen beweist, das gefunden wurde zu:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
8.8898	8.8897	8.8905
8.8896 } 8.8893	8.8896 } 8.8895	8.8894 } 8.8899.
8.8886	8.8891	8.8898

Die Maximalabweichung beträgt hier nur 0.0006, fällt also innerhalb der Fehlergrenzen. Dagegen zeigten die 3 aus einem kleinen Block Røroskupfer gedrehten Zylinder nach dem Pressen auf 1000 Atmosphären zwar entsprechend ihrer Reinheit höhere, aber trotz des Pressens erheblich ungleichmässigere Dichten mit den Zahlen 8.8962, 8.9122, 8.9088,¹ also eine Maximaldifferenz von 0.0150.

Von diesem elektrolytischen Kupfer wurde Nr. 2 und Nr. 3 zunächst zu 2 mm Draht gewalzt und ergab sich als Dichte:

Nr. 2	Nr. 3
8.8764	8.8720
8.8757 } 8.8762	8.8719 } 8.8720
8.8764	

und weiter zu 1 mm Draht gezogen:

¹ Vergl. KAHLBAUM, Verhandl. der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel, Bd. 15, 1901, S. 15.

Nr. 2	Nr. 3
8.8688 } 8.8690	8.8733 } 8.8732.
8.8693 }	8.8730 }

Draht Nr. 2 wurde zu anderen Zwecken verwandt, Draht Nr. 3 gegläht und zu 0.7 mm kalt weiter gezogen. Die Dichtebestimmung ergab nun:

8.8646 }	8.8648.
8.8650 }	

Darauf wurde der Draht 10 Minuten lang im Stickstoffstrom gegläht, das spezifische Gewicht blieb unverändert.

8.8645 }	8.8649.
8.8652 }	

Auf 0.4 mm kalt weiter gezogen, ergab eine Bestimmung als Dichte:

8.8504 }	8.8502,
8.8501 }	

die nach dem Glühen im N-Strom wieder stieg auf:

8.8590 }	8.8593.
8.8593 }	

Wie ersichtlich, tritt auch hier der regelmässige Gang der Änderung auf.

Das gleiche konnte auch an zwei weiteren Kupferstäbchen beobachtet werden, dieselben waren Nr. 4 auf 9000 Atmosphären, Nr. 5 auf 10000 Atmosphären geprefst. Das Kupfer war gewöhnliches Werkkupfer.

Nach der Pressung ergab sich die Dichte für:

Nr. 4	Nr. 5
8.8653 } 8.8657	8.8682 } 8.8683.
8.8660 }	8.8683 }

Wie diese Zahlen zeigen, war dieses Kupfer weder so rein, noch von so einheitlicher Struktur wie das der Stäbchen 1, 2 und 3.

Die Stäbchen wurden in der Luft gegläht, die Oxydschicht entfernt, erhalten wurde für:

Nr. 4	Nr. 5
8.8621 } 8.8623	8.8650 } 8.8650.
8.8627 }	8.8650 }

Nachdem dieselben zu 1 mm Draht kalt gezogen waren, sank die Dichte auf:

Nr. 4	Nr. 5
8.8411 } 8.8406	8.8493 } 8.8498.
8.8401 }	8.8503 }

Nun wurde 15 Minuten im Stickstoffstrom geglüht und gefunden.

Nr. 4	Nr. 5
8.8411 } 8.8411	8.8520 } 8.8520.
8.8411 }	8.8519 }

Also, wenn überhaupt, eine ganz unwesentliche Erhöhung.
Auf 0.5 mm kalt weiter gezogen sank die Dichte auf:

Nr. 4	Nr. 5
8.8304 } 8.8305	8.8324 } 8.8322,
8.8305 }	8.8319 }

um nach 15 Minuten langem Erhitzen im Stickstoffstrom auf 800° wieder sich unwesentlich zu erhöhen auf:

Nr. 4	Nr. 5
8.8309 } 8.8313	8.8318 } 8.8324.
8.8317 }	8.8330 }

Das sind die am Kupfer bestimmten Werte. Gleichmässig gilt für alle Sorten Kupfer der auffallend starke Rückgang der Dichte beim Drahtziehen, der für das unreine Metall den höchsten Wert annimmt. Aber während er bei dem reinen Røroskupfer nach dem Glühen, sowie das bei den anderen Metallen der Fall war, wieder zu dem ursprünglichen Wert zurücksteigt, bleibt er bei dem unreinen zurück. Die Differenzen der Dichten vor dem Pressen bis nach dem letzten Glühen betragen bei:

$$\begin{aligned} \text{Røros} &= 0.0018 \\ \text{Nr. 3} &= 0.0139 \\ \text{Nr. 4} &= 0.0093 \\ \text{Nr. 5} &= 0.0168. \end{aligned}$$

Wir haben die vorstehenden Beobachtungen, trotz ihrer Minderwertigkeit, aus doppeltem Grunde hier doch wiedergegeben; einmal, weil sie mit ihrem unruhigen Hin und Her die an den 3 ver-

schiedenen Platinsorten, am Gold, Aluminium, Kadmium erhaltenen sicheren Zahlen um so schwerwiegender erscheinen lassen, und zweitens, weil sie zeigen, welche unerwarteten Schwierigkeiten sich der Bestimmung gerade von solchen Metallen, die wie Eisen, Silber und Kupfer doch für Drahtmetalle kategorisch angesprochen werden müssen, entgegenstellen.

Diese Schwierigkeit ist, zu einem Teil jedenfalls, bedingt durch die, Okklusion genannte, Eigenschaft der Metalle, die, wie bekannt, in der Aufnahme von Gasen besteht.

Das Studium dieser Eigenschaften wurde zuerst durch THOMAS GRAHAM gefördert, der durch die Arbeiten, die HENRI SAINTE CLAIRE DEVILLE teils allein,¹ teils in Gemeinschaft mit LOUIS TROOST² über die Durchlässigkeit fester Körper für Gase, die sich mit seinen (GRAHAMS) Arbeiten über Diffusion, Dialyse und Atmolyse³ eng berührten, zu diesen Studien veranlaßt wurde, die GRAHAM dann zu der denkwürdigen und überraschenden Entdeckung⁴ der Palladium-Hydrogeniumlegierung führten.

Wie mancherlei Beobachtungen auch über die Okklusion seither gemacht worden sind, so ist doch, unseres Wissens, bisher das Gebiet nicht einheitlich, nicht im großen untersucht worden; es handelt sich vielmehr meist um zufällige Beobachtungen, die deshalb auch noch zu keinen allgemeinen Resultaten geführt haben. Erst wenn, wie das RAOULT für die Lösungen im engeren Sinne getan hat, das Studium dieser Erscheinung systematisch über eine große Reihe von Stoffen sowohl der okkludierenden, als der okkludierten ausgedehnt sein wird, wird man auch hier klarer schauen können, und sehr wohl ist es möglich, dass sich dadurch hier, wie durch die empirischen Resultate RAOULTS, neue weite Perspektiven von höchster theoretischer Bedeutung eröffnen, wie das ja auch bei GRAHAM nach seinen ersten Diffusionsarbeiten der Fall war.⁵

Was wir heute schon sagen dürfen, ist, dass die Okklusion eine ganz allgemein verbreitete Eigenschaft zu sein scheint, die neben dem Platin, an dem sie DÖBEREINER⁶ im Jahre 1823 gleichzeitig mit der selektiven Diffusion, an welche Arbeit GRAHAM dann

¹ *Nuovo Cimento* **18** (1863), 403. — *Journ. Pharm.* **46** (1864), 96.

² *Compt. rend.* **57** (1863), 897.

³ *Roy. Soc. Proc. London* **12** (1863), 612 und **15** (1866), 223.

⁴ *Roy. Soc. Proc. London* **17** (1869), 212 u. 500.

⁵ Vergl. *Roy. Soc. Proc.* **12** (1863), 620.

⁶ DÖBEREINER, Über neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins und die pneumatisch-kapillare Tätigkeit gesprungen Gläser, Jena 1823.

anknüpfte, entdeckte, schon für eine ganze Reihe von Metallen,¹ wie Palladium, Silber, Kupfer, Zink, Aluminium, Magnesium, Eisen und Stahl, Nickel usw., für Kohle, Metalloxyde, Glas und andere Silikate, Borate, Phosphate, und neben Luft, Wasserstoff und Sauerstoff, für Kohlenoxyd und Kohlensäure, für den Stickstoff und seine Oxyde, für Kohlenwasserstoffe usw. festgestellt worden ist.

Die Bedingungen für die Aufnahme wie die Freigabe sind verschiedene, ebenso sind es die Mengen, die aufgenommen und, je nach den Umständen, ganz oder teilweise abgegeben werden. „Quantitative Bestimmungen für die erwähnten Erscheinungen sind sehr schwierig auszuführen.“²

Dass diese Gasaufnahme, die ja, wie wir vom Palladium wissen, bis zum Entstehen einer eigentlichen Legierung gesteigert werden kann, die physikalischen Konstanten der okkludierenden Stoffe ändern muss, liegt auf der Hand, wie weit das aber der Fall ist, lässt sich zurzeit noch nicht übersehen, und nur das lässt sich voraussehen, dass die Änderung, so für die festen Stoffe als für die okkludierten Gase, individuell verschieden sein wird. Jedenfalls muss mit der Okklusion eine Zunahme des Gewichtes und eine Änderung der Dichte zweifellos Hand in Hand gehen. Auch eine Änderung des Leitungswiderstandes ist konstatiert worden.³ Hierbei wird dann die Art der Aufnahme, ob adsorbiert oder okkludiert, von maßgebender Bedeutung sein.

Wie weit sich nun die Wirkung der durch diese Vorgänge veranlaßten Fehler erstreckte, ist auch schwer festzustellen. RICHARDS und ROGERS⁴ behaupten, dass „eingeschlossene Gase“ eine Anzahl von Oxyden zur Atomgewichtsbestimmung unbrauchbar mache. BRAUNER⁵ seinerseits will festgestellt haben, dass das nach STAS bereitete Silber im Vakuum auf Rotglut erhitzt, zwar eine geringe

¹ Vergl. S. 247, Anmerkung.

² J. B. HANNAY, Die Absorption von Gasen durch feste Körper. *Chem. News* 44 (1881), 3 u. *Beibl. zu den Annalen* 5 (1881), 642. Ref. Dr. F. ROTH, Leipzig.

³ L. ANELLI, Über die Absorption des Wasserstoffes durch Platin bei verschiedenen Temperaturen. *Nuovo Cim.* 4 (1896), 257 u. *Beibl. zu den Annalen* 21 (1897), 190. Ref. B. DESSAU in Bologna. Vergl. auch: Über den Einfluss des Stickstoffes auf die elektrischen Eigenschaften des Eisens. HJALMAR BRAUNE. Dissertation, Basel 1905, S. 47.

⁴ TH. W. RICHARDS und E. F. ROGERS, Über die Einschließung von Gasen durch Metalloxyde. *Chem. News* 68 (1893), 240 u. 250 und *Beibl. zu den Annalen* 18 (1894), 436. Ref. C. G. SCHMIDT.

⁵ B. BRAUNER, Über die Okklusion von Sauerstoff im Silber. *Bull. Acad. Belge* 18 (1889), 81 und *Beibl. zu den Annalen* 14 (1890), 162. Ref. K. SEUBERT.

Menge Sauerstoff abgibt, daß diese aber 6—12 mal geringer ist als die anderweiten Verunreinigungen, welche auch diesem reinen Silber anhaften. Hier ist also von einem Einfluß auf das Atomgewicht nicht die Rede, während DUMAS bei einer Bestimmung dem okkludierten Sauerstoff Rechnung trug.

Das Silber war das einzige Metall, bei dem wir eine Gewichtszunahme nach dem Glühen konstatieren konnten.

Kupfer nimmt Wasserstoff und Sauerstoff auf und gibt nach JOHNSON¹ den okkludierten Wasserstoff auch bei Rotgluthitze im Vakuum nicht ab, und die von rotglühendem Kupferoxyd absorbierte Kohlensäure erst beim Schmelzen. Dass dies wenigstens für einen Teil des Sauerstoffs beim Silber auch gilt, hat FLÜGGER² nachgewiesen, der das Spratzen des geschmolzenen Silbers als auf Abgabe okkludierten Sauerstoffs zurückführen konnte.

Ähnliches hat MÜLLER³ für Eisen und Stahl jeder Art nachgewiesen, die „sowohl in festem, als in flüssigem Zustande Gase absorbieren, und zwar am meisten Wasserstoff, weit weniger Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff. Dadurch wird ein Spratzen bewirkt. Wasserstoff und Stickstoff scheinen mit dem flüssigen Eisen legiert zu sein, während Kohlenstoff einfach absorbiert wird.“

Die vorstehende Übersicht mag erklären, daß und warum wir über den Einfluß der Okklusion nicht genügend orientiert sind, wir also auch über einen etwaigen Einfluß aufgenommener Gase auf die Änderung des spezifischen Gewichtes an Metalldrähten, die erst kalt gezogen und dann teilweise in Gasen geglüht wurden, nichts mit Sicherheit sagen können. Bei den erst abgehandelten Metallen jedoch erscheint uns ein eingreifender Einfluß ausgeschlossen, einmal der Regelmäßigkeit in der Änderung der Werte wegen; zweitens, weil die Okklusion beim Glühen der Drähte stärker auftritt, unsere Drähte aber nach dem Glühen spezifisch schwerer, und nicht, wie die Aufnahme von Gasen bedingen würde, spezifisch leichter wurden;⁴

¹ J. S. S. JOHNSON, Über die Okklusion von Wasserstoff durch Kupfer. *Chem. News* 37 (1878), 271 und *Beibl. zu den Annalen* 3 (1879), 321. Ref. E. WIEDEMANN.

² TH. FLÜGGER, Über das Spratzen d. Silbers. *Polytechn. Notizbl.* 33 (1878), 379.

³ G. S. MÜLLER, Neue Experimental-Untersuchungen über den Gasgehalt von Eisen und Stahl. *Chem. Centrbl.* 15 (1884), 463 u. 478 u. *Beibl. zu den Annalen* 8 (1884), 756. Ref. E. WIEDEMANN.

⁴ Es sei aber doch darauf hingewiesen, daß der im Vakuum geglühte Ni-Draht, wie der bei 15 mm geglühte Klavierdraht besonders hohe Werte für die Differenz zwischen hart und weich zeigt.

drittens, weil die okkludierten Gase durch das Kaltziehen sicher nicht entfernt werden würden, und doch die Metalle durch diese Manipulation wieder zu ihrem ersten geringeren spezifischen Gewichte zurückkehrten; viertens und letztens, weil die Änderung der Grösse der Oberfläche, die natürliche Folge jedes Weiterziehens ohne jeden Einfluss auf die Änderung der Dichte blieb, während sie für Adsorptions- und Okklusionserscheinungen von der grössten Bedeutung ist.¹

Bei Platindraht Nr. 1 von 1 mm Durchmesser und 2 m Länge misst die Oberfläche 6300 qmm, bei demselben Draht von 0.1 mm Durchmesser und 165 m Länge ist sie dagegen 52000 qmm gross. Die Differenz zwischen der Dichte des geglühten und ungeglühten Drahtes beträgt bei 1.0 mm Draht = 0.0188, bei 0.1 mm Draht = 0.0213, also im Mittel 0.0200; der Unterschied in der Änderung der Dichten beider Drähte nur 0.0025, und dazu ist der 0.1 mm Draht noch der spezifisch schwerere, obgleich er doch durch Okklusion spezifisch leichter werden sollte.

Bei den misslungenen Versuchen mit dem Silber, dem Kupfer und dem Eisen ist jedoch der Einfluss der Okklusion immerhin nicht unwahrscheinlich.

Aluminiumbronze.

Den zuletzt besprochenen Metallen wollen wir hier noch eine Legierung anfügen, deren Studium wir unternahmen, weil nach den Angaben von M. WEBER² der Unterschied im elektrischen Leitungsvermögen an weichem und hart gezogenem Metall bei dieser Legierung ein verhältnismässig recht erheblicher ist, und somit der Rückschluss auf eine auch sonst grössere Veränderlichkeit der übrigen Eigenschaften erlaubt schien.

Die von KAHLBAUM-Berlin bezogene „Aluminiumbronze“ wurde zunächst analysiert und zeigt sich als aus rund 5 % Aluminium und 95 % Kupfer legiert.³

Ein Stäbchen dieser Bronze von 6.84426 g wurde zuerst seiner Dichte nach bestimmt, dasselbe dann 10 Minuten im Stickstoffstrom

¹ Vergl. B. S. WILLIAMS, Notiz über die Okklusion von Wasserstoff durch Zinkstaub und das Meteoreisen von LENARTO, *Chem. News* 51 (1885), 146.

² M. WEBER, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitungsfähigkeit und ihren Temperaturkoeffizienten bei Strukturänderungen, untersucht an einigen Aluminiumlegierungen, Dissertation, Berlin 1891; siehe auch LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen 1894, S. 470.

³ Es wurde nur das Al bestimmt und zu 4.71 % gefunden.

geglüht und von neuem bestimmt. Da diese Manipulationen sich bei einem Draht jedenfalls nicht empfehlen, wurde der dann gezogene und bestimmte Draht von 1 mm im Vakuum der Quecksilberpumpe auf 800° erhitzt von neuem bestimmt, auf 0.5 mm kalt weiter gezogen und wiederum in der gleichen Weise erwärmt.

Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 12.

	Spez. Gew.	A
I. Stäbchen	8.2361 8.2367	
II. Stäbchen bei 800° in N geglüht 10 Minuten	8.2364 8.2367	+ 0.0002
III. Stäbchen zu 1 mm Draht kalt gezogen	8.2284 8.2287	- 0.0080
IV. 1 mm Draht 10 Minuten im Vakuum gegläht	8.2393 8.2383	+ 0.0102
V. 1 mm Draht kalt zu 0.5 mm weiter gezogen	8.2186 8.2189	- 0.0200
VI. 0.5 mm Draht 10 Minuten im Vakuum gegläht	8.2362 8.2370	+ 0.0188

Auch hier ist eine Veränderlichkeit der Dichte deutlich zu konstatieren, wenn das Stäbchen nach dem ersten Glühen keine Dichteänderung zeigt, so will das nichts besagen, da wir ja über die Vorbehandlung des käuflich erworbenen nichts wissen. Dafs weiter die Dichte beim Ziehen zu 1 mm Draht weniger sinkt als beim Ziehen zu 0.5 mm Draht, darf auch nicht auffallen, haben wir doch das gleiche am Platin, wie die Tabellen 2 und 3 oben auf S. 240 u. 241 belehren, beobachtet und erklärt. Der Wert IV ist mit 8.2388 wohl ein wenig zu hoch gefunden. Das Sinken aber beim Ziehen zu 0.5 mm Draht und das Aufsteigen zum Anfangswert nach dem Erhitzen ist wiederum außerordentlich charakteristisch, und mit seiner Höhe von 0.0188 überzeugend, wie dann überhaupt die wechselnden Vorzeichen der Differenzen aufs neue die Richtigkeit unserer Beobachtung beweisen.

Zinn.

Wie bekannt, und wir haben das auch schon oben S. 237 erwähnt, lassen sich nicht alle Metalle zu Draht ziehen. Ein Teil derselben lässt sich aber durch Walzen in Draht verwandeln, zu

diesen letzteren gehört auch das Zinn. So haben wir dann auch an gewalztem Zinndraht eine Reihe von Bestimmungen durchgeführt, die in der folgenden Tabelle mitgeteilt werden mögen.

Tabelle 13.

Zinn.

	XI. A	XI. B	KAHLBAUM	Mittel
Stäbchen	7.2931 7.2933	7.2932 7.2923	7.2916 7.2920	7.2926
zu 1 mm Draht gewalzt	7.2842 7.2838	7.2840 7.2812	7.2802 7.2807	7.2827
Draht 10 Minuten auf 200° erwärmt	7.2846 7.2834	7.2840 7.2815	7.2817 7.2816	7.2831

Die Zahlen zeigen, dass das Zinn von mittlerem spezifischen Gewicht 7.2926, wenn es zu Draht gewalzt wird, ebenfalls zurückgeht und zwar um rund 0.0100, indem es auf die mittlere Dichte 7.2827 sinkt. Eine Hebung der verringerten Dichte durch 10 Minuten langes Erwärmen auf 200° haben wir nicht konstatieren können, die Abweichung der Zahlen 7.2827 und 7.2831 fällt innerhalb der Fehlergrenzen. Auch die dritte Probe, von KAHLBAUM-Berlin, zeigte nach dem Erhitzen keine Erhöhung, wir scheinen es also hier mit einem nicht reversiblen Vorgang zu tun zu haben. Das Zinn in verschiedenen Modifikationen, die im spezifischen Gewichte stark abweichen, im Mittel um rund 22 %, ist ja bekannt.¹ Der gewalzte Zinndraht schreit nicht mehr. Von der Bestimmung der anderen zu Draht walzbaren Metallen haben wir absehen müssen, weil Bleidraht zu leicht oxydiert. Zinkdraht konnten wir damals nicht erhalten und wir selbst waren auch noch nicht genügend eingerichtet.

2. Gepreßte Drähte.

Wir gehen nun zu einer Besprechung des Einflusses der Pressung auf die Änderung des spezifischen Gewichtes und auf die durch Pressen hergestellten Drähte über.

¹ Vergl. die verschiedenen Arbeiten von Prof. COHEN, „Physikal. chem. Studien am Zinn“. In der *Zeitschr. phys. Chem.*

Schon früher¹ hat KAHLBAUM darauf aufmerksam gemacht, dass sich einzelne Angaben in der Literatur finden, so bei MARCHAND und SCHEERER,² bei GUSTAV ROSE,³ bei SPRING,⁴ welche die von ihm zuerst weiter verfolgte Beobachtung, dass nach dem Pressen unter sehr hohen Drucken die Volumina der Stoffe zu- und somit die spezifischen Gewichte abnehmen, bestätigen.

Von den genannten Forschern ist es bekanntlich besonders Prof. SPRING in Lüttich gewesen, der die Vorgänge beim Pressen unter sehr hohen Drucken eingehend studierte, nicht nur an Metallen und Metalloiden, sondern auch an Salzen und anderen Stoffen, wie Holz, Gesteinen, Harzen usw. Auch hat Herr SPRING nach dem Vorgang von TRESCA,⁵ der das 1864 zuerst tat, schon Metalle zu Draht geprefst.

Über diese Versuche hat Herr SPRING, wie wir einer gütigen, persönlichen Mitteilung an KAHLBAUM entnehmen, auf der Versammlung holländischer Naturforscher und Ärzte zu Utrecht am 3. und 4. April 1891 zuerst berichtet. Bei der Gelegenheit hat Herr SPRING auch schon bemerkt, dass, wie er damals meinte, im Gegensatz zu dem Erfolg beim allseitig gleich mäfsigen Pressen, bei dem z. B. Stoffe wie Schwefel und Arsen in die spezifisch schwerere, stabile Form übergehen, beim einseitigen Pressen zu Draht das spezifische Gewicht abnimmt.

Herr SPRING sagte: „Quand cette condition (pression égale dans tous les sens) n'est pas réalisée, on observe parfois par exemple avec le bismuth que la matière prend un état allotropique moins dense, état instable, qui retourne à la longue, ou par le choc, avec dégagement de chaleur.“⁶

¹ Verhandl. der Naturf. Gesellschaft zu Basel, Bd. 15, 1901, S. 20 und *Physikal. Zeitschr.*, 3. Jahrgang, 1901—02, 37.

² ERDMANN, *Journ. prakt. Chem.* 27 (1842), 193.

³ Pogg. Ann. 73 (1848), 1.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 16 (1883), 2723.

⁵ Mémoire sur l'écoulement des corps solides soumis à de fortes pressions Nr. 1. *Compt. rend.* 59 (1864), 754 und Nr. 2 l. c. 64 (1867), 809.

⁶ Brief an KAHLBAUM vom 16. Mai 1905. Herr SPRING hatte die Güte uns diesen Passus aus seinem Vortrag von 1891 abzuschreiben, da wir nicht in Besitz eines Originalabdruckes gelangen konnten.

In dem Referate in der Chemiker-Zeitung heißt es: „Nur beim unilateralen Pressen zu Drähten z. B. von Wismut, erhält man aus einem harten, brüchigen Metalle sehr biegsamen, amorphen Draht mit kleinerem spezifischen Gewicht, welcher später in die kristallinische Form übergeht“. *Chemiker-Ztg.* 15 (1891), 565.

Herr SPRING presste in einer stählernen Form, in der für die Drahtpressung am Boden ein kleines Loch gebohrt war, vermittels einer Hebelpresse,¹ während wir in dem alten Preskopf mit der dem Bernoullianum gehörigen 150 Tonnenpresse² arbeiteten.

Nach verschiedenen Versuchen, auf die einzutreten hier zwecklos wäre, sind wir bei einer Konstruktion stehen geblieben, bei der, nach einem Vorschlage des Herrn Dr. BARAGIOLA, der zu pressende Metalldraht seinen Weg aus dem Preskopf, für den die früheren Dimensionen,³ 300 mm Höhe, 150 mm Durchmesser und 65 mm Wandstärke beibehalten waren, durch den Stempel nahm. Zu dem Zweck war derselbe seiner ganzen Länge nach axial durchbohrt. Diese Bohrung mündete in den Kopf des Stempels in eine dazu senkrecht gestellte Öffnung, durch die der gepresste Draht ins Freie gelangen konnte. Der untere Teil war soweit erweitert, dass die zu pressende Metallpatrone gut hineinpafste. Eine leichte konische Erweiterung nach dem unteren Ende erlaubte das Metall fest einzukeilen. Vor demselben war eine Matrize mit entsprechender Bohrung von 2.0, 1.5, 1.0, 0.7 und 0.4 mm eingeschoben, die nach oben gegen die vorspringende Wandung der engeren, etwa 4 mm im Lichten weiten Seele geprefst wurde.

Die Konstruktion hat sich im ganzen bewährt; ein Nachteil war nur, dass sich der gepresste Draht erst zeigte, wenn er oben zur seitlichen Bohrung des Stempelkopfes herauslugte, d. h. wenn schon ein, etwa 200 mm langes Stück Draht, aus der Matrize herausgelaufen war. Somit war die Bestimmung des Druckes, bei dem das Metall zu fliessen begann, unsicher. Das Gleiche gilt von der Temperatur, und doch wäre eine genaue Kenntnis dieser beiden Faktoren außerordentlich wünschenswert; denn wenn uns unsere Beobachtungen nicht getäuscht haben, sind auch verhältnismäsig geringe Temperaturunterschiede von ganz hervorragendem Einfluss auf den für das Plastischwerden der Metalle notwendigen Druck.⁴ Messende Untersuchungen haben wir nach der Richtung jedoch noch nicht anstellen können, das wird erst mit einem neuen von KAHLBAUM

¹ *Bull. acad. Belgique*, 49. Jahrg. 1880, 340.

² Vergl. KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER I. c., S. 256.

³ Vergl. KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER I. c., S. 256.

⁴ Vergl. auch GEORG A. W. KAHLBAUM u. SIEGFR. RÄBER, Die Konstanten der inneren Reibung des Ricinusöls und das Gesetz ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Nova Acta der kaiserl. Leop.-Carol. deutschen Akademie der Naturforscher. Bd. 84, Nr. 3, Halle 1905, S. 1—108.

konstruierten Prefskopf möglich sein, mit dem bisher jedoch nur Präliminarversuche angestellt worden sind.

Bei dem Drahtpressen wurde, um ein möglichst gleichmässiges Arbeiten zu erzielen, nicht nur wie früher¹ das Eindringen des Stempels an einer Schublehre abgelesen, sondern auch das Herauslaufen des Drahtes ständig kontrolliert und darnach der Druck reguliert.

So gelang es z. B. ein Stück Woodscher Legierung von 12.2 g Gewicht zu einem Draht von über 8 m Länge bei 0.4 mm Durchmesser zu pressen. Lässt man den Druck zu schnell steigen, und deshalb ist die Kontrolle notwendig, so wird die ganze Metallmasse plötzlich herausgeschleudert; man erhält dabei durchaus den Eindruck, als wenn unter dem Einfluss des Druckes die ganze Metallmasse flüssig geworden wäre.

Zum Schutz vor solchen Zufällen hatten wir zwei Glasscheiben vor den Stempel gehängt. Diese Scheiben wurden in solchen Fällen ganz mit gröfseren und kleineren Metallflittern und -fladen bespritzt und auch in der oberen, senkrecht zur Seele gestellten Bohrung setzten sich solche an, dort als Ganzes eine röhrenförmige Form bildend, so dass man in der Tat den Eindruck erhielt, als sei das Metall geschmolzen.

Dennoch fand sich in allen Fällen in dem erweiterten Teil der Stempelbohrung unterhalb der Matrize noch ein gröfserer oder geringerer Rest des eingeschobenen Metallzylinders, der aber trichterförmig durchbohrt war, so dass mit dem Metall das Prefsol durch diesen Trichter hindurch über die Matrize in die Stempelbohrung gelangen und mit herausgeschleudert werden konnte. Dieser Metallrest nun spricht entschieden dagegen, dass die ganze Masse unter dem Druck flüssig geworden sei, was auch noch dadurch erhärtet wird, dass Reste von an der Basis der Zylinder eingegrabenen Unterscheidungszeichen an solchen Überbleibseln noch deutlich erkannt werden konnten. Möglich bleibt noch, dass eine Verflüssigung nur im Innern des geprefsten Zylinders stattfand. Wenigstens hat KAHLBAUM in der TORNOWSchen Sammlung in Frankfurt a. M. einen Stahlzylinder gesehen, der sehr hohen Drucken ausgesetzt worden war, und dessen innerer Kern, der Zylinder war der Länge nach auseinandergesprengt worden, durchaus den Eindruck machte, als sei er flüssig gewesen und amorph erstarrt, während der umgebende Mantel eine deutlich kristallinische Struktur zeigte. Hätte derartiges auch bei den Drahtpressungen stattgefunden, so wäre das

¹ KAHLBAUM, ROTI und SIEDLER, l. c., S. 257.

Tabelle 14.

Wood'sche Legierung.

	Nr. 20	Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27
Gewicht des Stäbchens	12.40331 g	12.13064 g	12.02788 g	12.29838 g	12.30393 g	12.19853 g	15.29667 g	14.90184 g
Spez. Gew. d. Stäbchens	9.6852 9.6858	9.6855 9.6803	9.6804 9.6804	9.6787 9.6780	9.6855 9.6859	9.6763 9.6768	9.6690 9.6687	9.6711 9.6707
Auf 6500 Atm. geprefst	beim Drahtpressen verunglückt		9.6715 9.6717		9.6716 9.6701	9.6716 9.6709	9.6713 9.6705	
Auf 8600 Atm. geprefst	$\frac{3}{4}$ Stunde in Aceton erwärmt		9.6717 9.6718	9.6715 9.6724	9.6714 9.6719			
Zu 1 mm Draht gepr. 6800 und 6600 Atm.	9.6660 9.6658	9.6659 9.6650	9.6657 9.6654	9.6708 9.6710	9.6827 9.6822	9.6829 9.6832		
Zu 0.75 mm Draht gepräst								
Zu 0.4 mm Draht gepr. 10000 Atm.	9.6728 9.6727	9.6728 verunglückt	9.6664 9.6654	9.6659 9.6657	9.6659 9.6658	9.6669 9.6670	9.6666 9.6667	9.6721 9.6719
1 Std. in Aceton erwärmt	9.6755 9.6764	9.6760 9.6760	9.6752 9.6756	9.6711 9.6717	9.6711 9.6717	9.6721 9.6717		

Herausspritzen des flüssigen Metalles und das Erhaltenbleiben eines festen Restes, der zwar die äußere Form gewahrt hätte, in der Mitte der Basis aber von dem pressenden Öl durchbrochen worden wäre, wohl erklärlich. Dies alles kann jedoch nur als Vermutung ausgesprochen werden.

Geprefst zu Draht wurden ausnahmslos leicht schmelzbare Legierungen, nur einmal wurde ein Bleizylinder in Draht verwandelt. Trotz erheblich höheren Schmelzpunktes, Blei schmilzt bei 325° etwa, erschien dieser Draht schon bei einem Druck von 4400 Atmosphären.

Die geprefsten Legierungen waren:

1. Woodsche Legierung = 50% Bi, 25% Pb, 12.5% Cd, 12.5% Sn, Schmelzpunkt 65° C.¹
2. Legierung 9 = 47.75% Bi, 18.39% Pb, 13.31% Cd, 20.55% Sn, Schmelzpunkt 71° C.²
3. Legierung 8 = 52% Bi, 32% Pb, 16% Sn, Schmelzpunkt 96° C.³

Woodsche Legierung.

Die mit den Legierungen angestellten Versuche beschränken sich nicht allein auf das Pressen zu Draht, sondern sind auch auf geprefste und wieder erwärme Zylinder ausgedehnt worden.

In der nebenstehenden Tab. 14 (S. 278), Woodsche Legierung, Schmelzpunkt 65° C. ist zunächst die ganze Reihe der mit Woodscher Legierung ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt. Auf einen Teil der hier wiedergegebenen Zahlen ist schon weiter oben S. 224ff. bei der Diskussion des übereinstimmenden Verhaltens gezogener und geprefster Drähte Bezug genommen.

Auch diese Tabelle zeigt in ausgezeichneter Weise die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes infolge des Pressens und nachfolgendem Erwärmen.

Auf eine Beleuchtung der Werte selbst im einzelnen noch einmal einzutreten, dürfte nach dem früher schon ausgeführten kaum nötig sein. Nur das sei gesagt, dass eine geringe Differenz in der Zusammensetzung der einzelnen Stäbchen, und damit ihres spezifischen Gewichtes nicht ausgeschlossen ist, wie sich denn individuelle Verschiedenheiten überhaupt immer wieder geltend machen.

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen, 2. Aufl., 1894, S. 160.

² F. GUTHRIE, *Phil. Mag.* 17 (1884), 462 u. NERNST, Theor. Chemie, 4. Aufl., 1903, S. 127.

³ OSTWALD, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2. Bd., 2. Teil, 2. Aufl., 1902, S. 1109.

So ist z. B. die ursprüngliche Dichte von Nr. 21 = 9.6804
die „, Nr. 23 = 9.6858
 $\Delta = 0.0054$

Die Dichte des Drahtes von 1 mm bei Nr. 21 = 9.6659
und für Nr. 23 = 9.6709
 $\Delta = 0.0050$

Es bleibt also die Differenz unverändert, während die Dichte der Stäbchen zu denen der Drähte um 0.0146 im Mittel verschoben wird.

Dieser hohen Differenz scheinen die für Nr. 26 und 27 gefundenen Werte zu widersprechen, indem sich hier zwischen der ursprünglichen Dichte und der gepresften Drähte eine mittlere Differenz von nur 0.0039 statt 0.0146 zeigt.

Dieser Widerspruch ist aber in der Tat nur ein scheinbarer, der bedingt wird durch das infolge von Gussfehlern von rund 0.0100 geringere spezifische Gewicht, das diese Legierungen z. B. gegenüber Nr. 21 zeigen.

Dafs diese Annahme richtig ist, zeigt Legierung Nr. 25 und ein Vergleich dieser mit Nr. 24.

Bei dieser müssen durch das Pressen auf 8500 Atmosphären die Gussfehler verschwunden sein und ebenso der durch dieses Pressen erfolgte Rückgang der Dichte durch das Erwärmen bis nahe an den Schmelzpunkt.

So zeigt denn auch diese Legierung ein Wachsen der Dichte von 9.6687 auf 9.6830.

Während in gegossenem Zustand ihre Dichte von der gleich behandelten Schwesterlegierung Nr. 24 um 0.0081 differiert, weicht sie im gepressten Zustand nur noch um 0.0004 von dieser ab, in siedendem Aceton erwärmt, trotz einer Steigerung der Dichte von 0.0122, noch um 0.0006, zu Draht gepresst bei einem Rückgang von 0.0165, um 0.0001 und nach dem Erwärmen der Drähte bei erneuter Steigerung der Dichte um 0.0100 beträgt die Differenz 0.0003.

Der Durchschnitt der Abweichung der spezifischen Gewichte der gegossenen Stäbchen im Mittel beträgt 0.0040, für die gepresften Drähte 0.0005, trotzdem es sich um Drähte von verschiedenem Durchmesser, die unter verschiedenen Drucken erzeugt wurden, handelt. Die Drähte:

Nr. 21 von 1 mm mit 9.6659 bei 6800 Atm.	zu Draht geprefst
„ 22 „ 1 „ 9.6653 „ 6600 „ „ „ „	
„ 24 „ 0.4 „ 9.6659 „ 10000 „ „ „ „	
„ 25 „ 0.4 „ 9.6658 „ 10000 „ „ „ „	

stimmen sogar vollkommen überein.

Wenn auch alle Drähte nach dem Erwärmen eine erhebliche Zunahme der Dichte zeigen, die bei einer Differenz der gleichartig behandelten Objekte von nur 0.0001 und 0.0003, bei 24 und 25 auf 0.0100 steigt, so lässt doch die Gesamtübereinstimmung zu wünschen übrig. Woher sich dieser Mangel schreibt, hat sich mit Sicherheit nicht feststellen lassen, möglich, dass unregelmäßige Erwärmung die Schuld trägt. Dafür spricht vielleicht, dass die beiden geprefsten Drähte 24 und 25 nach dem Erwärmen um 0.0080 hinter der an den in Stäbchenform bei 24 und 25 nach dem Erwärmen beobachteten höchsten Dichte zurückblieben; oder handelt es sich hier etwa um eine beim Ziehen zu Draht sich bildende, durch Wärme nicht mehr zurückführbare Modifikation?

Diese Fragen müssen noch unentschieden bleiben, sie können nur durch ein besonders darauf gerichtetes Studium gelöst werden.

Legierung 9.

47.75 Bi, 18.39 Pb, 13.31 Cd, 20.55 Sn. Smp. 71° C.

Von einem Stäbchen IXa dieser Legierung von 11.34846 g Gewicht wurde die Dichte gefunden zu:

$$\left. \begin{array}{l} 9.2981 \\ 9.2969 \end{array} \right\} 9.2975.$$

Dasselbe wurde 5 Stunden hindurch auf 11500 Atmosphären geprefst. Dabei stieg die Dichte auf:

$$\left. \begin{array}{l} 9.3008 \\ 9.3014 \end{array} \right\} 9.3011.$$

Darauf wurde das Stäbchen bei einem Drucke von 7800 Atmosphären zu einem Draht von 1 mm Durchmesser geprefst, dessen spezifisches Gewicht zu:

$$\left. \begin{array}{l} 9.2833 \\ 9.2842 \end{array} \right\} 9.2837$$

gefunden wurde. Es entspricht das einem Rückgang von 0.0174. Danach wurde dasselbe 1 Stunde hindurch in kochendem Aceton erwärmt. Der Erfolg war nun:

$$\begin{array}{c} 9.2935 \\ 9.2944 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 9.2940.$$

Es hat sich demnach die Dichte wieder um 0.0103 gehoben. Die Legierung nimmt also an Dichte ab, wenn sie zu Draht geprefst wird, um nach dem Erwärmen wieder zu steigen, jedoch wird auch in diesem Falle die ursprüngliche Höhe nicht erreicht, was wohl am einfachsten aus unzureichender Erwärmung gedeutet werden dürfte.

Bei einem zweiten Spezimen dieser Legierung verunglückte der Versuch, dieselbe in der oben geschilderten Weise zu Draht zu pressen. Das gab Gelegenheit, zu untersuchen, ob etwa durch den Druck eine Entmischung stattgefunden habe. Zu dem Ende wurde der vor der Matrize zurückbleibende Rest analysiert und zeigte derselbe die unveränderte Zusammensetzung.

Zwei weitere Proben einer neu zusammengestellten Mischung zeigten bei einem Gewicht für 9c = 14.74580 g und für 9d = 14.64272 g folgende Werte:

	9c	Δ	9d	Δ
Stäbchen	9.3567 9.3575	9.3571	9.3590 9.3590	9.3590
Auf 10000 Atm. geprefst	9.3555 9.3561	9.3558 + 0.0047	9.3564 9.3559	9.3562 + 0.0043
1 Std. in kochend. Aceton erwärmt	9.3604 9.3606	9.3605	9.3608 9.3601	9.3605

Bei dieser, wie die um rund 0.06 höheren Dichten zeigen, ein wenig anders zusammengesetzten Legierung sinken die Dichten durch das Pressen zwar wenig, doch immerhin bemerkbar, die Differenzen sind von 0.0019 vor dem Pressen auf 0.0004 nach dem Pressen gesunken und steigen nach der Erwärmung gleichmäßig auf 9.3605, d. h. um 0.0045. Die sehr gute Übereinstimmung der letzten 2×2 Dichten erklärt sich wohl auch dadurch, dass beide Stäbchen gleichzeitig geprefst und gleichzeitig erwärmt werden konnten

Legierung 8.

52 Bi, 32 Pb, 16 Sn. Smp. 96° C.

Von dieser Legierung wurden gleichzeitig 3 Zylinder aus einem Tiegel gegossen, von denen Nr. 2 beim Pressen in der geschilderten Weise verunglückte. Hier wurde ebenfalls von dem vor der Matrize haften gebliebenen Rest eine quantitative Bestimmung ausgeführt, die die Zusammensetzung:

51 Bi, 33 Pb und 16 Sn

ergab. Da es sich bei der Herstellung der Legierung nur um rohe Wägungen handelt, darf dieser Befund als genügender Beweis dafür angesehen werden, dass auch bei dieser verunglückten Pressung zu Draht eine Entmischung nicht stattgefunden hat. Für die beiden übrig bleibenden Proben wurden folgende Zahlen gefunden:

	Nr. 1	Δ	Nr. 3	Δ
Stäbchen	9.7924 9.7928	9.7924	9.7849 9.7840	9.7844
		-0.0138		
Bei 4500 Atm. zu 1 mm Draht gepr.	9.7782 9.7789	9.7786		
				-0.0133
Bei 5500 Atm. zu 1 mm Draht gepr.			9.7703 9.7718	9.7711
		+0.0472		+0.0512
1 Std. inn. Propyl- äther Sp. 85° erh.	9.8260 9.8256	9.8258	9.8218 9.8227	9.8223

Wir haben also auch hier wieder das alte Bild; zu Draht geprefst eine Abnahme der Dichte um 0.0138 für Nr. 1 und um 0.0133 für Nr. 3, nach dem Erwärmen dagegen eine Zunahme um die hohen Beträge von 0.0472 für Nr. 1 und um 0.0512 für Nr. 3.

Während die Legierungen alle spröde sind, sind dagegen die geprefsten Drähte biegsam wie Peitschenschnur, sie lassen sich ohne Schwierigkeit tordieren und zu einem Knoten schlingen, auch verloren sie diese neu erworbenen Eigenschaften nicht, wenn sie in starker Kältemischung (Kohlensäure und Äther) bis auf -63° C. abgekühlt wurden.

Ein langsames Zurückgehen der Dichte mit der Zeit haben wir an den von uns geprefsten Drähten nicht deutlich wahrgenommen, wenigstens nicht in den $2\frac{1}{2}$ Jahren, seitdem KAHLBAUM sich mit diesen Studien beschäftigt. Nur in einem Falle, an einem auf 7800 At-

mosphären geprefsten Kadmium- und einem Kupferstäbchen haben wir nach einem Vierteljahr eine erhebliche Zunahme der Eigenschwere feststellen können. Doch stehen diese beiden Messungen so allein, dass wir ihnen eine bestimmende Bedeutung nicht zusprechen dürfen.¹ Allerdings haben auch wir das Gefühl gehabt, dass die stark zusammengeprefsten Metalle unmittelbar nach Beendigung der Pressung sich ausdehnen, wie auch SPRING behauptet, dass: „es leicht zu sehen war, wie während der ganzen Dauer des Druckes ihr Volumen mehr oder weniger zusammenging, aber sobald der Druck aufhörte, wieder vollständig den ursprünglichen Raum einnahm.“²

Wir haben auch versucht, diese Gröfse in einem von KAHLBAUM konstruierten Apparat zu messen, jedoch bisher ohne Erfolg, weil wir die beim Pressen herrschende Temperatur nicht zu bestimmen vermochten, und infolgedessen den Einfluss der thermischen Änderung nicht mit in Rechnung bringen konnten. Bei dem neu konstruierten Prefskopf wird auch das möglich sein, wenn sich nicht der Rücklauf gar zu schnell vollzieht.

Neben den 3 besprochenen haben wir auch versucht, noch andere eutektische Legierungen³ zu Draht von 1 mm zu pressen, um auch diese auf eine etwaige Änderung der Dichte zu untersuchen, jedoch ohne dass wir zum Ziele gelangten.

Legierung 2 bestand aus 53.3 Sn und 46.7 Bi mit dem Smp. 133° C.,⁴ spezifisches Gewicht = 8.2943. Zwar lässt sich diese unter einem Druck von 7000 Atmosphären auch in Draht verwandeln, aber derselbe ist vollkommen spröde und wurde beim Hervorquellen aus der Matrize⁵ in Stücken etwa so abgestossen, wie beim Laubfall im Herbst die Blätter von den Ästen mit einem gewissen Impuls abgeworfen werden.

Legierung 3, aus 40.8 Cd und 59.2 Bi bestehend, und mit dem Smp. 144.3,⁶ spezifisches Gewicht 9.2975, ließ sich unter

¹ Vergl. S. 256.

² SPRING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16** (1883), 2725.

³ F. GUTHRIE, Über Eutexie, *Phil. Mag.* **17** (1884), 462.

⁴ NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., 1903, S. 127 nach Angaben von GUTHRIE, siehe oben.

⁵ Diese Pressung wurde in einem anderen als dem endgültig benutzten Apparat vorgenommen und zwar quoll damals der geprefste Draht aus dem Boden des Prefskopfes direkt ins Freie heraus.

⁶ NERNST, l. c.

einem Drucke von 7500 Atmosphären in Draht von 1 mm verwandeln. Sie ließ sich besser und zu längeren Stücken pressen als Legierung 2 und nur gegen Ende der Pressung brach sie öfter ab.

Legierung 4, 7.15 Zn und 92.85 Bi vom Smp. 248° C.,¹ spezifisches Gewicht 9.5300, verhält sich wie Legierung 2. Der geprefste 1 mm Draht, der unter einem Drucke von 7200 Atmosphären sich bildete, war recht spröde, auch er brach beim Hervorquellen in kleine Stücke und ließ sich nicht aufwickeln.

Wegen der Zerstückelung der Drähte einerseits, wegen ihrer Sprödigkeit andererseits ließen sich an diesen Drähten Dichtebestimmungen nach der von uns gewählten Methode nicht durchführen und auch nach der Pyknometermethode wären diese Bestimmungen doch nur unsicher ausgefallen, wir haben deshalb von der Ausführung derselben geglaubt, absehen zu dürfen.

Herr SPRING hat in seinem Bericht über das Wismut auf der Versammlung in Utrecht mitgeteilt,² dass das geprefste Metall mit der Zeit von selbst, aber auch durch Schlag oder Stoß in den ursprünglichen Zustand zurückgeht. Auch wir haben Versuche nach der Richtung angestellt, dazu haben wir die geprefsten Drähte der Legierungen, denen wir auch zum Vergleich geprefsten Bleidraht und gewalzten Zinndraht von 1 mm beigelegt haben, mit unserer Blechwalze zu feinem Band ausgewalzt. Ausgangspunkt beim Walzen war immer 1 mm Draht. Dabei ließ sich Legierung 4 überhaupt nicht walzen. Legierung 2 nur schwer, sie franste an den Rändern aus, trotzdem gab sie und alle anderen Metallbänder, die bei 0.08 mm Dicke, 2 mm breit waren.

Um über die Biegsamkeit und Weichheit wenigstens einigermaßen Aufschluss zu erhalten, haben wir 10 cm lange Stücke dieser Bänder zwischen 2 Kartenblätter so geklebt, dass die Hälfte der Bänder frei herausragte. Diese wurden dann, proportional der Höhe des spezifischen Gewichtes, gekürzt, indem Sn mit der geringsten Dichte 50 mm lang blieb. Wurde nun diese kleine Vorrichtung wagerecht eingeklemmt, so neigten sich die hervorragenden Stücke langsam in die senkrechte Lage. Die Reihenfolge, in der das geschah, gab dann wenigstens ein ungefähres, vergleichendes Maß ab für die Elastizität dieser geprefsten und gewalzten Metalle.

¹ NERNST, I. c.

² Vergl. oben S. 267.

Für die 0.08 mm dicken Metallbänder ergab sich die folgende Ordnung, nachdem die Kartenblätter 10 Minuten lang wagerecht belassen wurden:

Metall	Spez. Gew.	Länge
WOOD	9.7	37.6 mm
Legierung 9	9.3	39.3 „
Legierung 8	9.8	37.0 „
Legierung 2	8.3	43.9 „
Sn	7.3	50.0 „
Legierung 3	9.3	39.3 „
Pb	11.3	32.3 „

Die Woodsche Legierung war am schnellsten und tiefsten, das schwere Pb überhaupt kaum aus der horizontalen Lage gesunken.

Bei einem weiteren Versuch waren neue Drahtstücke von 1 mm bis auf 0.06 mm gewalzt. Hierbei hatte Legierung 2 einen vollkommen dendritischen Habitus angenommen, ausgefranst waren nach Stärke der Fransung geordnet: am meisten 9, dann 3, dann 8, am wenigsten Wood. Gar nicht gefranst, sondern mit glatten Rändern, zeigte sich Zinn und Blei.

Nach 10 Minuten langer Dauer waren alle Bänder, mit Ausnahme des wagerecht verharrenden Bleis, in eine fast ganz senkrechte Lage gefallen. Beobachtete man aber sofort nach dem Entfernen der Unterlage, so ergab sich folgende Reihenfolge:

Metall	Spez. Gew.	Länge
Legierung 8	9.8	37.0 mm
Legierung 3	9.3	39.3 „
Legierung 9	9.3	39.3 „
Sn	7.3	50.0 „
Legierung 2	8.3	43.9 „
WOOD	9.7	37.6 „
Pb	11.3	32.3 „

Man sieht, daß die Reihenfolge keineswegs die gleiche ist wie beim vorhergehenden Versuch.

Können diese Bestimmungen auch keinen sicheren Maßstab abgeben, so zeigen sie doch ein Bild individueller Verschiedenheit bei gleichartiger Behandlung, das nicht ohne Interesse ist, und dies um so mehr, wenn wir noch die folgenden Beobachtungen dazu fügen.

Herr SPRING hat, wie wir auch bereits oben¹ herangezogen haben, konstatiert, daß zu Draht geprefstes Wismut durch Hämmern

¹ Vergl. S. 277.

in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Wir haben nun die geprefsten Drähte, deren Verhalten gegenüber dem Gewalztwerden wir eben besprochen haben, auch zu hämmern versucht und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Legierung 2 und 4 lassen sich gar nicht hämmern, sie zerspringen auf den ersten Schlag in kleine Brocken.

Legierung 3 wird rissig und blättert ab.

Legierung Wood zeigt das gleiche Verhalten, der Draht teilt sich und wird an dem gehämmerten Ende besenförmig.

Legierung 9 zeigt ein ähnliches Verhalten, doch in erheblich geringerem Maße.

Legierung 8 lässt sich hämmern, wird aber härter und spröder.

Zinn und Blei bleiben nach dem Hämmern unverändert.

Endlich haben wir noch Versuche gemacht, die Legierungen durch anhaltendes Erwärmen in den ursprünglichen Zustand zurückzuführen. Dazu haben wir die Woodsche und Legierung 8 und 9 in evakuierten, zugeschmolzenen Glasröhren 36 Stunden hindurch in kochendem Aceton, resp. Propyläther, d. h. die Woodsche Legierung 7° C., die Legierung 9, 13° und Legierung 8, 10° unter ihrem Schmelzpunkt erhitzt. Danach zeigt sich

Legierung 9 deutlich spröde und zerbrechlich.

Legierung Wood wenig verändert etwas spröde.

Legierung 8 unverändert.

Auch dieses zeigt, wie alles Vorausgehende, dass es sich immer um individuelle Verschiedenheiten handelt und man keine allgemeinen Grundsätze für die Rückwandlungen aufstellen kann. Es mag das auch das hin und wieder bemerkbare Schwanken in den Zahlenwerten erklären. Um immer zu durchaus einheitlichen Resultaten zu gelangen, wird man für jeden einzelnen Stoff die günstigsten Bedingungen heraussuchen müssen.

Das konnte aber noch nicht Aufgabe dieser Arbeit sein, die zunächst die überraschend neue Beobachtung der Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes erstens beim Drahtziehen, und dann beim Erwärmen der kaltgezogenen Drähte an einer Mehrzahl von Fällen erhärten wollte; und das ist in ausgiebiger Weise geschehen.

Wie wir im Beginn unserer Arbeit berichtet haben, gingen wir durch KAHLBAUMS Entdeckung,¹ dass die Metalle unter sehr hohen

Drucken spezifisch leichter werden, angeregt, ursprünglich von dem Gedanken aus, die Veränderung des elektrischen Leitungswiderstandes, den die Metalle bei hohen Drucken zweifellos erleiden müssen, dazu zu benutzen, den Punkt höchsten spezifischen Gewichtes, durch den ein starker Pressung ausgesetztes Metall unserer Auffassung nach hindurchgehen muß, durch den in diesem Punkte notwendigerweise auftretenden Wechsel des Vorzeichens anzudeuten.

Die weitere neue Beobachtung, daß die Metalle auch beim Drahtziehen, nachdem sich die Gussfehler geschlossen haben, in ihrer Dichte zurückgehen, um dann, nachdem sie erhitzt wurden, wiederum bis zu einem Maximalwert zu steigen, scheint den immerhin nicht ganz einfachen Versuch, die Änderung der Leitfähigkeit während des Pressens zu verfolgen, einigermaßen überflüssig zu machen.

Andererseits mußte in uns natürlich der Wunsch rege werden, die nun zuerst festgestellte Änderung der spezifischen Dichten auch noch an der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle beim Überführen der kaltgezogenen, harten, spezifisch leichteren Drähte, durch Glühen resp. Erwärmen in weiche, spezifisch schwere zu erhärten; und so wollen wir denn in dem folgenden Kapitel über die

3. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit

berichten.

Seit langem ist bekannt, daß die Leitfähigkeit der Metalle, mit solchen allein haben wir es ja hier zu tun, eine außerordentlich subtile und empfindliche Größe ist, deren leichte Veränderlichkeit ebenfalls längst bekannt ist, und auch bei konstitutionellen Änderungen, d. h. bei Änderungen des molekularen Aufbaues bereits beobachtet und bestimmt wurde.

Auf einen eingehenden historischen Überblick dürfen wir hier verzichten, da schon GUSTAV WIEDEMANN² in seiner „Lehre vom Galvanismus“, 2. Auflage, die dem hiesigen „Bernoullianum“,

¹ „Le mérite de la découverte de la dilatation des corps par la pression appartient donc à M. KAHLBAUM“. W. SPRING, Sur la diminution de densité qu'éprouvent certains corps à la suite d'une forte compression et sur la raison probable de ce phénomène. *Journ. Chim. Phys.*, 1, (1904) 596.

² GUSTAV WIEDEMANN, Die Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus. Bd. 1. Galvanismus 2. Aufl., 1872, S. 365 und § 203 ff. und auch 4. Aufl., 1893, S. 467 und § 521 ff.

in dem dieser Teil der vorliegenden Arbeit ausgeführt ist, zur Eröffnungsfeier am 1. Juni 1874 dargebracht wurde, von S. 305 § 203 an, die hierher gehörigen Arbeiten in großer Vollständigkeit aufzählt.

Wir wollen also nur bemerken, dass von MOUSSON¹ sehr sorgfältige Untersuchungen über die Änderung der Leitfähigkeit an Drähten beim Spannen, Auf- und Abwinden, Härten und Ausglühen und beim Weiterziehen gemacht worden sind, so dass, da bei letzterem individuelle Verschiedenheiten sich bemerkbar machen, er ausdrücklich behauptet, dass die Änderung der Leitfähigkeit nur aus einer Änderung der Molekularkonstitution erklärliech sei.

Während aber EDMUND BECQUEREL² früher schon gefunden hatte, dass durch Ausglühen, d. h. Weichmachen der Drähte der Widerstand vermindert, also die Leitfähigkeit erhöht wird, eine Beobachtung, die später von WERNER SIEMENS³ für Silber, Kupfer, Platin, Messing und von A. MATTHIESSEN in Gemeinschaft mit M. VON BOSE⁴ und mit C. VOGT⁵ für Gold, Silber, Kupfer, Gold-Silberlegierung u. a. m. bestätigt wurde, fand MOUSSON, dass im Gegenteil der Widerstand vermehrt, die Leitfähigkeit der Drähte durch Ausglühen vermindert werde, was von POUILLE⁶ für Kupfer bestätigt wurde. Damit stehen wir vor einem direkten Widerspruch, der jetzt wohl im Sinne BECQUERELS, SIEMENS' und MATTHIESSENS gegen MOUSSON und POUILLE entschieden sein dürfte. Doch haben sich die Mehrzahl der jüngeren Autoren weniger mit dieser, als mit anderen Fragen, wie die Änderung der Leitfähigkeit durch den Zug, beschäftigt. So z. B. MEIK und MURRAY⁷ und J. S. MAC GREGOR,⁸

¹ MOUSSON, Über die Veränderungen des galvanischen Leitungswiderstandes der Metalldrähte. Neue Denkschrift der Allgemeinen Schweizerischen Gesellschaft für die gesamten Naturwissenschaften. Bd. 14, Nr. 8, S. 92. Zürich 1855.

² Sur la conductibilité électrique etc. *Ann. Chim. Phys.* **17** (1846), 253.

³ Vorschlag eines reproduzierbaren Widerstandsmafses. *Pogg. Ann.* **110** (1860), 18.

⁴ Über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalle. *Pogg. Ann.* **115** (1862), 389.

⁵ Über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. *Pogg. Ann.* **122** (1864), 19—64.

⁶ WIEDEMANN, Galvanismus, Bd. 1, 2. Aufl., 1872, S. 311.

⁷ WIEDEMANN, Galvanismus, 4. Aufl., 1893, S. 502.

⁸ On the electrical conductivity of stretched silver wires. Edinburgh, *Roy. Soc. Proc.* **8** (1875), 545.

der jedoch auch fand, dass, wenn die gedehnten Drähte zur Rotglut erhitzt wurden, ihr Widerstand ein wenig abnimmt; dann L. DE MARCHI,¹ ANGELINI,² H. GOTZ und A. KURZ³ und O. CHOWLSON,⁴ welch letzterer in einer früheren Arbeit⁵ über die Wirkung des Druckes auf den Widerstand von Kupfer-, Messing- und Bleidraht, die in einem Piëzometer allseitig geprefst wurden, gefunden hatte, dass bei dieser Art Pressung der Widerstand durch den Druck vermindert wird.

Die Frage, woher röhrt die Änderung des spezifischen Widerstandes, beantwortet er dahin: „Offenbar erstens von der beim Pressen und Spannen eintretenden Temperaturänderung und zweitens von einer Veränderung in der Struktur der gegenseitigen Lagerung der Atome.“⁶ Die gleiche Ansicht wie CHOWLSON spricht auch HERBERT TOMLINSON⁷ aus, der nach dem Referat von GUSTAV WIEDEMANN in den Beiblättern sagt, dass „Druck nach allen Richtungen mittels einer hydraulischen Presse den Widerstand von Kupfer und Zinn vermindert“ und „plötzliches Abkühlen von Stahl, welcher unter Rotglut erhitzt ist, vermindert den Widerstand; ist der Stahl vor dem Ablöschen höher erhitzt worden, so wächst er.“⁸

In seiner 1891 veröffentlichten Inaugural-Dissertation,⁹ die unter Professor PAALZOWS Leitung in der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin von MAX WEBER ausgeführt wurde, sagt derselbe auf S. 28: „ferner bestätigen die Zahlen die schon bekannte Tatsache, dass hart gezogene Drähte schlechter leiten als ausgeglühte.“ Den Widerspruch mit CHOWLSON löst er dadurch, dass er meint: „Diese Wirkung des Ziehens oder Walzens der Metalle in bezug auf den Widerstand ist eine ganz andere, als diejenige des Pressens im Piëzometer.“¹⁰

¹ *Nuovo Cim.* **9** (1881), 31 und 59.

² *Beibl. zu den Annalen* **9** (1885), 130.

³ EXNER, Repertorium, Bd. 20, 1884, S. 739.

⁴ EXNER, Repertorium, Bd. 19, 1883, S. 156.

⁵ O. CHOWLSON, Über die Wirkung des Druckes auf den elektrischen Widerstand von Metalldrähten. CARLS Repertorium, Bd. 18, 1882, S. 253.

⁶ l. c., S. 273.

⁷ The influence of stress and strain on the action of the physical forces. *Roy. Soc. Proc.* **32** (1881), 41—46.

⁸ *Beiblätter zu den Annalen* **6** (1882), 293.

⁹ Beziehungen zwischen der elektrischen Leistungsfähigkeit und ihrem Temperaturkoeffizienten bei Strukturänderungen, untersucht an einigen Aluminiumlegierungen. Inaugural-Dissertation, Berlin 1891.

¹⁰ l. c., S. 29.

Jüngster Zeit hat sich eine Polemik über die Frage der Änderung der Leitfähigkeit durch den Druck zwischen Professor S. LUSSANA in Siena und Dr. ERIK LISELL in Upsala abgespielt.¹ Für uns von Bedeutung ist in diesem wissenschaftlichen Streite vor allem folgender Punkt.

LUSSANA, der Eisen, Nickel, Silber, Blei, Kupfer, Platin, Nickelin, Manganin, Konstantan, Neusilber und Messing in einem Ölbad Drucken bis 1000 Atmosphären unterwarf, glaubte gefunden zu haben, dass die mit wachsendem Druck gefundene Abnahme des Leitungswiderstandes in einen temporären und einen permanenten Teil zerfalle, von denen der erstere sehr erheblich, und wenn wir recht verstanden haben, von der Zeit des Druckes, der zweite geringer nur von der Höhe desselben abhängig sei.

LISELL, der Kupfer, Blei, Nickel, Silber, Platin, Platiniridium, Konstantan bei 1—3000 Atmosphären und Zink, Neusilber und eine Reihe von Kupfermangan Legierungen auf 1—300 Atmosphären präste, meint, dass seine Ergebnisse in den meisten Hinsichten wesentlich von denen abweichen, die LUSSANA erhalten hat. Seine Resultate sind nach der uns hier interessierenden Richtung folgende:

1. „Wenn ein homogener Metalldraht der Einwirkung allseitigen Druckes ausgesetzt wird, so tritt im allgemeinen eine temporäre Veränderung in seinem Widerstände ein. Die Widerstandsänderung tritt wahrscheinlich momentan mit der Druckänderung ein und bleibt konstant, solange der Druck unverändert bleibt; der Widerstand ist unter sonst gleichen Verhältnissen abhängig nur von der Grösse des Druckes und unabhängig von dem vorhergehenden Druckzustande.

2. Die Beziehungen zwischen Widerstand und Druck lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$x_p = x_0(1 + \gamma p + \delta p^2),$$

¹ LISELL, Über eine neue Methode hohe Drucke zu messen. Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar 1898, No. 9, pag. 697—703, Stockholm. — LUSSANA, Influenza della pressione sulla resistenza elettrica dei metalli. Nuovo Cim. **10** (1899), 73. Om tryckets inflytande på det elektriska ledningsmotståndet hos metaller samt en ny metod att mäta höga tryk. Akademisk afhandling af ERIK LISELL, Upsala 1902. — Influenza della pressione sulla resistenza elettrica dei metalli. Osservazioni ad una memoria di ERIK LISELL sullo stesso argomento fatte dal Prof. S. LUSSANA. Estratto dal Nuovo Cim., Serie V, 5, Fascicolo di Maggio 1903.

wo x_p und x_0 den Widerstand bei p bzw. 0 Atmosphären Druck bezeichnen und γ und δ Konstanten sind, die für verschiedene Stoffe verschieden sind . . .

3. Für reine Metalle ist γ stets negativ; der Widerstand nimmt also mit dem Drucke ab. Für Legierungen ist γ gleichfalls im allgemeinen negativ, aber, ähnlich wie der Temperaturkoeffizient, seinem numerischen Wert nach kleiner als für die in die betreffenden Legierungen eingehenden reinen Metalle; für die untersuchten Kupfermanganlegierungen ging die Änderung in dieser Richtung so weit, dass γ positiv wurde.¹

LUSSANA scheint uns in seiner Antwort LISELL nicht immer ganz richtig verstanden zu haben, wenigstens glauben wir die Bemerkung: „A me sembra dun que di potere conchindere che non è giustificata l'esclusione di una variazione temporanea nella resistenza dei fili metallici per effetto della pressione fatta dal LISELL,² dahin auffassen zu müssen.

Zustimmen können wir dagegen der Ansicht LUSSANAS, dass seine Resultate mit denen LISELLS der Qualität nach übereinstimmen und die quantitativen Abweichungen sich aus der Verschiedenheit des Materials und der Methoden erklären lassen.

Jedenfalls haben beide, LISELL und LUSSANA, gefunden, dass bei erhöhtem Druck der Widerstand abnimmt; beide haben in geschlossenen Apparaten einen allseitigen Druck ausgeübt, und damit die Beobachtung CHOWLSONS³ bestätigt. Dadurch gewinnt auch die Bemerkung MAX WEBERS:⁴ „Diese Wirkung des Ziehens oder Walzens der Metalle in bezug auf den Widerstand ist eine ganz andere, als diejenige des Pressens im Piëzometer,“ an Bedeutung.

Möglich bleibt, dass diese Pressungen nicht hoch genug waren, um eine dauernde, den Widerstand im entgegengesetzten Sinne beeinflussende Deformation der Struktur der Metalle, wie sie KAHLBAUM⁵ bei seinen Hochpressungen durch die Änderung des spezifischen Gewichtes nachgewiesen hat, hervorzurufen, aber da, wie wir an den gewalzten und gehämmerten Drähten nachgewiesen haben,⁶ in der Tat auch die Art der Ausübung des Druckes von verschiedener

¹ LISELL, Om tryckets inflytande etc., p. 60 und 61.

² LUSSANA, Influenza della pressione etc., p. 12.

³ Vergl. oben S. 282.

⁴ Vergl. oben S. 282.

⁵ Verhandl. Baseler Naturf. Gesellsch., Bd. 15, 1901, S. 17 ff.

⁶ Vergl. oben S. 278 ff.

Wirkung ist, so ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Widerstandsänderung tatsächlich bei allseitig gleichmässiger Pressung in anderem Sinne verläuft.

Jedenfalls bedarf diese Frage noch einer erneuten experimentellen Prüfung. Das könnte z. B. in der Weise geschehen, das man Metalle, die sich zu Draht ziehen lassen, auch zu Draht presst, und dann den Widerstand solcher Drähte von gleichen Dimensionen vor und nach dem Erhitzen vergleichend misst. Bisher war das für uns nicht möglich, weil wir nur solche Metalle gepresst haben, die sich nicht ziehen ließen, und diese Unmöglichkeit bleibt, wie wir schon oben gezeigt haben, auch für die weichen gepressten Drähte bestehen. Mag das Resultat ausfallen, wie es wolle, in jedem Falle würde mit solchen Versuchen eine interessante Frage an das Wie der molekularen Umlagerung beim Verwandeln eines Metalles in Draht gestellt sein.

Doch gehen wir nun zu dem experimentellen Teil der Widerstandsbestimmungen über.

Ausgeführt wurden dieselben von E. STURM nach dem von Dr. J. RENÉ BENOIT, Direktor im Bureau international des poids et mesures, angegebenen Verfahren¹ unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. VEILLON im Bernoullianum in Basel.

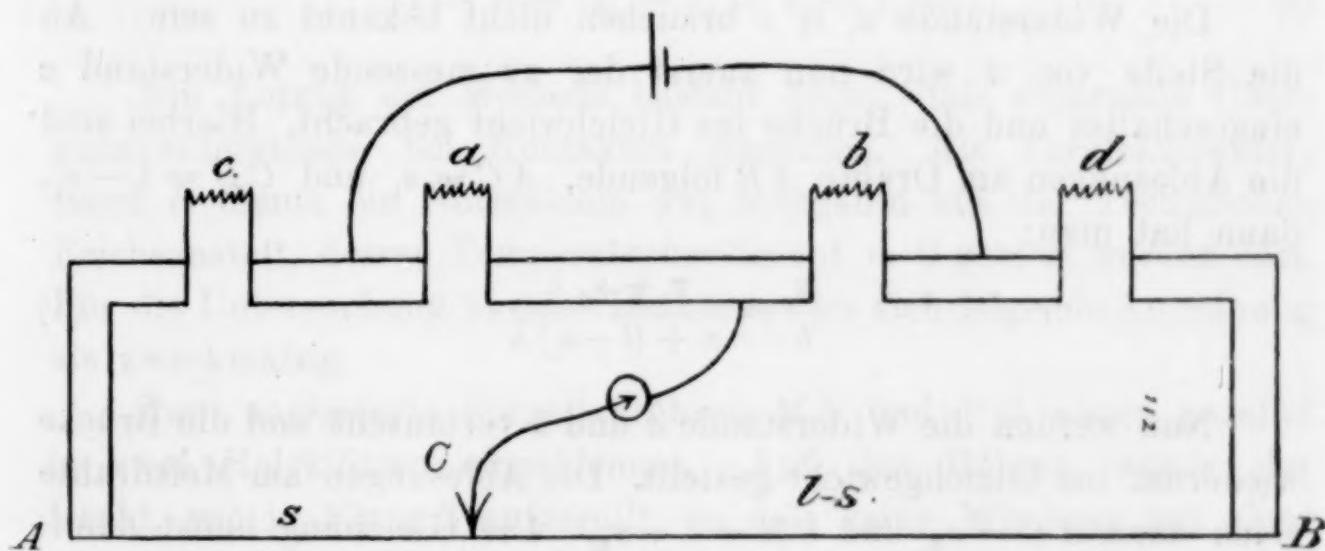


Fig. 1.

Es ist AB ein Mefsdraht aus Messing von überall gleichem Querschnitt. Derselbe ist durch die Widerstände a , b , c , d , welche alle von derselben Größenordnung sind, zu einem Kreis geschlossen,

¹ Construction des étalons prototypes de résistance électrique Paris, GAUTHIER-VILLARS 1885, p. 53 ff.

vermittels Metallstücken, deren Widerstände außer Betracht fallen. Die Pole eines Elementes werden mit den Verbindungsklötzen zwischen a und c und zwischen b und d verbunden. Die Pole eines sehr empfindlichen Galvanometers von geringem Widerstand sind verbunden einerseits mit dem Verbindungsklotz zwischen a und b , andererseits mit einem Schleifkontakt C , welcher an den Meßdraht AB gedrückt werden kann. Der Schleifkontakt gleitet auf einer Skala (in Figur nicht gezeichnet), welche die Länge AC und CB mittels eines Nonius auf $\frac{1}{20}$ mm genau zu messen gestattet. Eine einfache Vorrichtung mit Quecksilberkontakte gestattet a mit b zu vertauschen. Die Länge von AB beträgt genau 100 cm. Als Galvanometer wurde, ebenso wie von Herrn BENOIT, ein hochempfindliches THOMSONSCHES angewandt.

Die Länge des Meßdrahtes AB sei gleich l , der Widerstand seiner Längeneinheit sei λ . Ferner sei im Falle des Gleichgewichts der Brücke $AC = s$, dann ist $CB = l - s$, und man hat:

$$a[d + (l - s)\lambda] = b(c + s\lambda)$$

$$\frac{a}{b} = \frac{c + s\lambda}{d + (l - s)\lambda}.$$

Die Methode besteht in folgendem:

Die Widerstände a , b , c brauchen nicht bekannt zu sein. An die Stelle von d wird nun zuerst der zu messende Widerstand x eingeschaltet und die Brücke ins Gleichgewicht gebracht. Hierbei sind die Ablesungen am Drahte AB folgende, $AC = s_1$ und $CB = l - s_1$, dann hat man:

$$\frac{a}{b} = \frac{c + s_1\lambda}{x + (l - s_1)\lambda}. \quad (1)$$

Nun werden die Widerstände a und b vertauscht und die Brücke wiederum ins Gleichgewicht gestellt. Die Ablesungen am Meßdrahte seien dann $AC = s_2$ und $CB = l - s_2$. Die Gleichung heißt dann:

$$\frac{b}{a} = \frac{c + s_2\lambda}{x + (l - s_2)\lambda}. \quad (2)$$

Jetzt wird der Widerstand x weggelassen und dafür ein genau bekannter Normalwiderstand R eingeschaltet. Die Widerstände a und b werden wieder in ihre ursprüngliche Lage und die Brücke ins Gleichgewicht gebracht. Die Ablesungen seien $AC = s_3$ und $CB = l - s_3$.

Dann gilt:

$$\frac{a}{b} = \frac{c + s_3 \lambda}{R + (l - s_3) \lambda} \quad (3)$$

Endlich werden wiederum a und b vertauscht und die Brücke eingestellt. Die Ablesungen seien $A C = s_4$ und $CB = l - s_4$. Man hat:

$$\frac{b}{a} = \frac{c + s_4 \lambda}{R + (l - s_4) \lambda} \quad (4)$$

Die Gleichung 1 und 3 ergaben durch Subtraktion:

$$(s_1 - s_3) \lambda = \frac{a}{b} [(x - R) - (s_1 - s_3) \lambda].$$

Die Gleichungen 2 und 4 ebenfalls durch Subtraktion:

$$(s_2 - s_4) \lambda = \frac{b}{a} [(x - R) - (s_2 - s_4) \lambda].$$

Aus diesen beiden letzten Gleichungen wird schliefslich das Verhältnis der Widerstände eliminiert und man erhält:

$$x - R = (s_1 + s_2 - s_3 - s_4) \lambda. \quad (5)$$

Ein Vorzug der Methode besteht darin, dass eventuelle Übergangswiderstände bei Kontakten wegfallen. Als Vergleichswiderstand R diente ein Normalohm aus Manganin aus der Technischen Reichsanstalt, dessen Temperaturkoeffizient = 0 gesetzt werden darf. Für die Untersuchung unserer Drähte erwies sich folgende Anordnung als zweckmäßig.

Zwei unglasierte Porzellanröhren MN und PG waren parallel in zwei Holzklötzen eingeklemmt. Auf den Röhren wurde der Draht, wie in Figur 2 aufgerollt, so dass keine Windung mit einer anderen in Kontakt war. Die Enden waren mit zwei widerstandslosen kupfernen Klötzen T und U verbunden. Diese Klötze waren vorn amalgamiert und konnten einen vollständigen Kontakt an der geeigneten Stelle der Brücke bilden. Durch Ausprobieren wurde die Drahtlänge so gewählt, dass der Widerstand nahezu ein Ohm betrug. Die Porzellanröhren mit dem Draht waren in einem Holzkasten, der mit Asbest ausgekleidet war, eingeschlossen. Ein Thermometer gestattete, die Temperatur im Kasten abzulesen. Nach 24 stün-

digem Stehenlassen wurde angenommen, dass der Draht die Kasten-temperatur angenommen habe.

Die Widerstände der Drähte wurden in der angegebenen Weise zunächst ungeglüht bestimmt. Hernach wurden sie in ausgeglühtem Zustande untersucht. Das Ausglühen wurde dadurch bewirkt, dass man einen Strom von hinreichender Stärke durch die Drähte leitete. Beim Kadmium wurde das Erwärmen (Ausglühen wegen des niedrigen Schmelzpunktes unmöglich) nur mittels eines Bunsenbrenners bewerk-

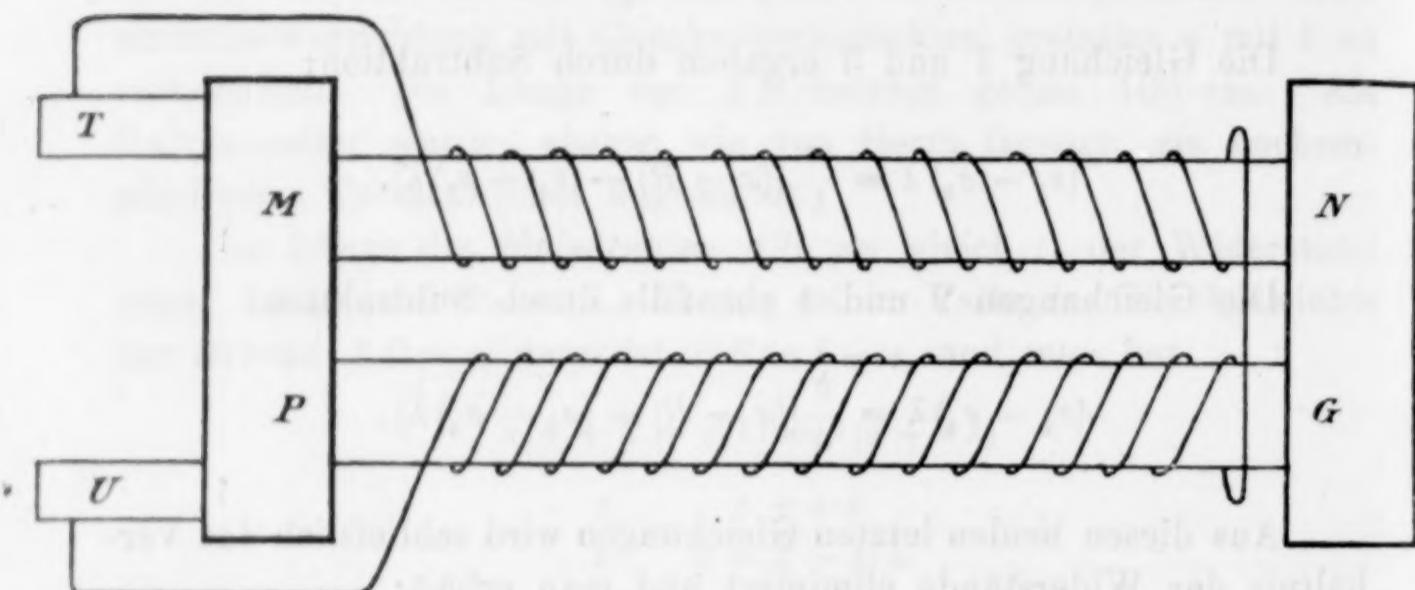


Fig. 2.

stelligt. Bei diesen Messungen muss man der Temperatur Rücksicht tragen. Es muss der Temperaturkoeffizient des Meßdrahtes $A B$ bekannt sein. Derselbe wurde vorher durch eine genaue Untersuchung festgestellt und zu 0.0038 gefunden. Als bekannt ist ferner vorausgesetzt, $\lambda = 0.000091$ bei 17° nach Angabe von CARPENTIER, der die benutzte Brücke hergestellt hat. Die Widerstände wurden alle auf 0° bestimmt.

In folgendem geben wir an dem Beispiel des Aluminiums die ausführliche Berechnung an.

Aluminium, hart.

Reines Aluminium in Drahtform, Länge 8450 mm, Durchmesser 0.55 mm. Die folgenden Angaben für die Größen, s_1 , s_2 , s_3 und s_4 sind Mittel aus je drei Beobachtungen. $l = 1000$ mm. $t =$ Temperatur.

$$\begin{array}{ll} s_1 = 641.36 & t = 16.6 \\ s_2 = 642.66 & t = 16.6 \end{array} \quad \begin{array}{ll} s_3 = 459.00 & t = 16.6 \\ s_4 = 457.25 & t = 16.6 \end{array}$$

Es berechnet sich daraus:

$$\lambda_{16.6} = 0.000091 [1 + (16.6 - 17) 0.0038]$$

$$\lambda_{16.6} = 0.0000907$$

$$\underline{X = 1.03333 \text{ bei } 16.6^\circ \text{ C.}}$$

Aluminium, weich, mit einem Strome von 13.5 Ampère erwärmt.

$$s_1 = 516.35 \quad t = 16.6 \quad s_3 = 458.90 \quad t = 16.8$$

$$s_2 = 515.78 \quad t = 16.7 \quad s_4 = 457.15 \quad t = 16.8$$

mittlere Temperatur = 16.7.

$$\lambda_{16.7} = 0.000091 [1 + (16.7 - 17) 0.0038]$$

$$\lambda_{16.7} = 0.0000909.$$

Den gesuchten Widerstand beim erwärmten, d. h. weichen Aluminium heissen wir y statt x , um Verwechslungen vorzubeugen. Man findet:

$$\underline{y = 1.01551 \text{ bei } 16.7^\circ \text{ C.}}$$

Reduktion auf 0° .

Die gefundenen Widerstände, x bei 16.6° und y bei 16.7° , müssen jetzt auf 0° reduziert werden. Nach KOHLRAUSCH beträgt der Temperaturkoeffizient reiner Metalle $\alpha = 0.0036$.

$$\text{Widerstand bei } 0 = \frac{\text{Widerstand bei } t^\circ}{1 + \alpha t}.$$

Die Berechnung ergibt für das Aluminium:

$$\text{hart } x_0 = 0.97485$$

$$\text{weich } y_0 = 0.95324.$$

Auf diese Weise, wie es das eben gegebene Beispiel im einzelnen gezeigt hat, wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit beim Übergang von hart in weich an den folgenden Drähten bestimmt.

8.45 m Aluminiumdraht, Durchmesser 0.55 mm

4.25 m Kupferdraht, „ 0.27 mm

8.00 m Silberdraht, „ 0.4 mm

3.42 m Kadmiumdraht, „ 0.54 mm

1.22 m Platindraht, „ 0.4 mm

6.59 m Golddraht, „ 0.35 mm

und dazu aus Legierungen:

2.14 m Kupferaluminiumdraht, Durchmesser 0.55 mm
0.51 m Platiniridiumdraht, „ 0.4 mm.

Die Kupferaluminiumlegierung enthielt 95 % Cu und 5 % Al,
die Platiniridiumlegierung 90 % Pt und 10 % Ir.

Lassen wir zunächst die erhaltenen Resultate, in eine Tabelle zusammengestellt, folgen.

Tabelle 16.

Elektrische Widerstandsbestimmungen an Aluminium, Kupfer, Silber, Kadmium, Platin, Gold, Kupferaluminium und Platiniridium.

	Reduziert auf 0°
I. Aluminium, hart mit einem Strome von 13.5 Amp. erwärmt, weich	0.97485 0.95324
Abnahme = 0.02161 = 2.22 %	
II. Silber, hart mit einem Strome von 15 Amp. gegläüht, weich	0.98136 0.91390
Abnahme = 0.06746 = 8.61 %	
III. Kupfer, hart mit einem Strome von 15 Amp. gegläüht, weich	1.00953 1.00321
Abnahme = 0.00632 = 0.63 %	
IV. Kadmium, hart erwärmst	0.99438 0.98230
Abnahme = 0.01208 = 1.2 %	
V. Platin, hart mit einem Strome von 20 Amp. gegläüht, weich	0.98150 0.97555
Abnahme = 0.00595 = 0.61 %	
VI. Gold, hart mit einem Strome von 13 Amp. gegläüht, weich	0.98662 0.98410
Abnahme = 0.00252 = 0.26 %	
VII. Kupferaluminium, hart mit einem Strome von 12.5 Amp. gegläüht, weich	1.01630 0.86342
Abnahme = 0.15288 = 15.04 %	
VIII. Platiniridium, hart mit einem Strome von 20 Amp. gegläüht, weich	1.01156 0.98990
Abnahme = 0.02166 = 2.14 %	

Die Tabelle lehrt also, dass in allen Fällen ausnahmslos eine Abnahme des Widerstandes, respektiv eine Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang hart gezogener in weich gegläühte, beziehentlich erhitzte Drähte stattfindet. Sie erhärtet, was wir

bereits oben S. 282 ff. hervorgehoben haben, und dürfen wir hier direkt MAX WEBER¹ mit den Worten zitieren: es „bestätigen die Zahlen die schon bekannte Tatsache, dass hart gezogene Drähte schlechter leiten als ausgeglühte“.

Die Grenzen, zwischen denen die Änderung des Leitungswiderstandes schwankt, sind 0.3 % und 15 % des Wertes, sie dürfen also recht weite genannt werden. Mit der Höhe der Änderung der Dichte lässt sich die der elektrischen Leitfähigkeit in einfache Beziehungen nicht setzen, und auch worauf die grossen Unterschiede zurückzuführen sind, kann man ohne weiteres nicht sagen. Hier müssen weitere Untersuchungen Licht bringen; Präzisionsbestimmungen sollten ja auch nicht ausgeführt werden, das lag außerhalb des Planes dieser Arbeit. Nicht unmöglich ist, dass auch hier die Okklusion von Gasen durch die erhitzen oder glühend gemachten Metalle bei dem einen oder anderen derselben mitspricht, haben doch sowohl BELLATI und LUSSANA,² als auch ANELLI³ Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei Drähten durch Okklusion von Gasen nachgewiesen.

Jedenfalls darf aber die Tatsache der Änderung überhaupt als eine Bestätigung der Ansicht, dass die Änderung der Dichte als Folge einer molekularen Umlagerung anzusehen ist, angenommen werden.

4. Tordierte Drähte.

Fast mehr noch als durch Hartziehen oder durch Glühen werden physikalische Eigenschaften von Drähten durch Tordieren verändert. Es erschien uns daher von besonderem Interesse, ob auch hier eine Änderung des spezifischen Gewichtes für tordierte einer- und wieder ausgeglühte Drähte andererseits sich werde nachweisen lassen. Es würde damit ja ein weiterer Beweis für unsere oben ausgesprochene Ansicht von dem Grunde der Dichteänderung erbracht werden, nämlich die Annahme einer molekularen Umlagerung. Zwar sind über die Änderung der Dichte beim Tordieren von Drähten bisher ebensowenig Versuche gemacht worden, als über die Änderung beim Kaltziehen, aber die wenigen Versuche, die über die Änderung des elektrischen Leitungswiderstandes bei

¹ Siehe oben S. 282.

² *Nuovo Cim.* **25** (1889), 222.

³ *Nuovo Cim.* **4** (1896), 257.

der Torsion von Drähten von GIUSEPPE GEROSA¹ und COLOMAN von SZILY, dem Jüngeren,² ausgeführt worden sind, geben uns doch einen Fingerzeig, dass wir zu etwa analogen Resultaten, als den bisher an den Drähten beobachteten, gelangen würden. So haben wir denn

die Änderung des spezifischen Gewichtes beim Tordieren
von Drähten
untersucht.

Unsere Untersuchungen haben sich erstreckt über:

Golddraht.

Platindraht 1. (Werkplatin.)

Platindraht 2. (Reines Platin.)

Platiniridiumdraht.

Nickeldraht.

Sämtliche Drähte waren von 1 mm Durchmesser und wurden, bis auf den ersten Versuch an Werkplatin, stets so lange tordiert, bis sie abbrachen. Das geschah, um sicher zu sein, dass jedesmal das Maximum der Torsionsspannung erreicht wurde. Leider lässt sich aber beim zweiten Male der Punkt nicht genau wieder erreichen, weil dünne Stellen, an denen der Draht leichter brüchig wird, sich nicht vermeiden lassen, und so bleibt die zweite Torsionszahl hinter der ersten zurück. Tordiert wurde in der Weise, dass das eine Ende des Drahtes im Treppenhaus an der Decke befestigt war, während das andere in eine schwere, senkrecht zur Richtung des Drahtes gestellte Scheibe eingeklemmt war, an der die Umdrehungen gezählt wurden. Alle Drähte wurden vor der ersten Torsion durch elektrisches Glühen weich gemacht, darauf das spezifische Gewicht des weichen Drahtes bestimmt, dann tordiert, von neuem bestimmt, um nun mit der Gebläselampe je 15 Minuten hindurch ausgeglüht zu werden.

Wieder wurde bestimmt, von neuem tordiert, gegläuht usw. Auch dieses Mal hat uns die Firma W. C. HERÄUS in Hanau in aufer-

¹ Sulla Variazione nella Resistenza elettrica di un filo metallico in relazione ad alcuni disturbi provocati ne suoi sistemi moleculari. *Nuovo Cim.* **14** (1883), 222 und **15** (1884), 33 und *Beiblätter* **8** (1884), 651.

² Über die durch Torsion verursachte Veränderung des elektrischen Widerstandes an Metalldrähten. Inaugural-Dissertation. Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn, Bd. 16, 1899, S. 298.

ordentlicher Liebenswürdigkeit die Platindrähte zur Verfügung gestellt, wir sind ihr auch dafür zu größtem Danke verpflichtet.

Gehen wir nun zur Besprechung der einzelnen Versuche über.

Golddraht.

21.78585 g Golddraht von 1 mm Durchmesser mit einem Strome von 32 Amp.
5 Minuten geglüht.

Tabelle 17.

	Spezifisches Gewicht	Δ
1. Geglühter Draht	19.2362 19.2371 } 19.2367	
2. 252 mal torziert brach er ab	19.2232 19.2236 } 19.2234	- 0.0133
3. 15 Minuten geglüht	19.2287 19.2297 } 19.2292	+ 0.0058
4. 221 mal torziert brach er ab	19.2200 19.2210 } 19.2205	- 0.0087
5. 30 Minuten geglüht	19.2303 19.2312 } 19.2308	+ 0.0103

Die Zahlen zeigen zur Evidenz, dass für torzierte Drähte das gleiche gilt wie für hart gezogene. Der Draht wird durch Torsion hart und leichter, durch das Ausglühen wird er wieder geschmeidig und schwerer dem spezifischen Gewichte nach. Gefunden wurde im Mittel:

$$\begin{array}{lll} \text{Für torzierten Draht} & = 19.2220 & +0.0104 \Delta \\ \text{„ geglühten „} & = 19.2324 & \end{array}$$

früher:

$$\begin{array}{lll} \text{Für gezogenen Draht} & = 19.2601 & +0.0098 \Delta \\ \text{„ geglühten „} & = 19.2504 & \end{array}$$

Dass die Zahlen nicht vollkommen übereinstimmen, erklärt sich aus den schon gerügten, aber nicht wohl vermeidbaren Mängeln, dem nicht ganz gleichmässigen Tordieren und Erhitzen. So ist z. B. Nr. 3 offenbar noch nicht lange genug geglüht worden, um die gesamte, durch die Torsion erfolgte molekulare Umlagerung wieder rückgängig zu machen, daher bleibt die Dichte nicht unerheblich hinter dem Anfangswert bei Nr. 1 zurück, und auch das noch einmal so lange erhitzte Nr. 5 zeigt eine höhere Dichte wie Nr. 3. Trotzdem durften wir nicht beliebig lange erhitzen, um eine

vollkommene Reversion zu erzielen, weil bei überlangem Erhitzen die wachsende Okklusion das erreichte Plus an Dichte wieder hätte wettmachen können.

Wo da der Ausweg, können wir nicht mit Bestimmtheit angeben, das muss einem besonderen Studium überlassen bleiben; dies auch noch mit aufnehmen zu wollen, hiefs den Rahmen dieser Arbeit zu weit spannen.

Immerhin sei darauf aufmerksam gemacht, dass die der Okklusion günstigsten, die geglühten Drähte, auch hier im Gegenteil das höchste spezifische Gewicht zeigen.

Platindraht 1. (Werkplatin.)

53.00000 g Platindraht von 1 mm Durchmesser mit einem Strome von 35 Amp.
5 Minuten geglüht.

Tabelle 18.

	Spezifisches Gewicht	Δ
1. Geglühter Draht	21.4250 21.4262 } 21.4256	-0.0077
2. 580 mal tordiert	21.4175 21.4183 } 21.4179	-0.0155 } zusammen -0.0232
3. noch 873 mal tordiert brach er dann ab	21.4027 21.4020 } 21.4024	+0.0264
4. 15 Minuten auf Weiss- glut erhitzt	21.4281 21.4294 } 21.4288	-0.0156
5. 596 mal tordiert brach er ab	21.4130 21.4134 } 21.4132	+0.0148
6. 15 Minuten auf Weiss- glut erhitzt	21.4275 21.4284 } 21.4280	

Wie schon oben gesagt, waren diese Bestimmungen die ersten, die wir ausführten, wir waren also damals noch nicht genügend orientiert, daher der Versuch Nr. 2 nach 580maligem Tordieren abgebrochen wurde. Wie sich dann beim dritten Versuch herausstellte, war die Torsion noch lange nicht beendet, der Draht konnte noch 870mal tordiert werden, ehe er brach; er war also im ganzen 1450 mal gedreht worden, dem entsprach denn auch der sehr erhebliche Dichterückgang von 21.4256 auf 21.4024 oder um 0.0232; um einen noch etwas höheren Betrag, um 0.0264 stieg die Dichte wieder beim Erhitzen und zwar bis auf 21.4288. Bei der zweiten Torsion brach der Draht leider schon nach nur 600 Drehungen und

— was sehr interessant und ganz besonders beweisend für die Tatsache, dass Torsion, resp. Erhitzung es sind, die die Dichte ändern — diesesmal betrug die Abnahme infolge der geringeren Torsion nur 0.0156. Es ergab dementsprechend die Zunahme durch das Erhitzen auch nur 0.0148. Dafür lieferte uns aber dieser unglückliche Zufall auch noch den sprechendsten Beweis dafür in die Hand, wie außerordentlich empfindlich die Dichte auf die Torsion reagiert. Da nun, wie eben dieser Zufall lehrt, die Zahl der möglichen Torsionen nicht ganz in der Hand des Arbeitenden liegt, sondern auch zum Teil von geringen Materialfehlern bedingt ist, so ist es erklärlich und entschuldbar, dass unsere Resultate kleine Abweichungen zeigen. So dürfen wir z. B. hier offenbar nicht das Mittel aus allen Bestimmungen als Dichte der torrierten, ungeglühten Drähte nehmen, sondern müssen uns für die ersten an den Wert von Nr. 3 halten, so dass wir angeben:

$$\begin{array}{lll} \text{Für torrierten Draht} & = 21.4024 & \\ \text{„ geglühten „} & = 21.4284 & + 0.0260 \Delta \end{array}$$

früher:

$$\begin{array}{lll} \text{Für gezogenen Draht} & = 21.4170 & \\ \text{„ geglühten „} & = 21.4320 & + 0.0150 \Delta \end{array}$$

Platindraht 2. (Reines Platin.)

51.95292 g reiner Platindraht von 1 mm Durchmesser mit einem Strome von 35 Amp. 5 Minuten geblüht.

Tabelle 19.

	Spezifisches Gewicht	Δ
1. Geglühter Draht	21.4200 21.4190 } 21.4195	
2. 1110 mal torriert brach er ab	21.3990 21.3999 } 21.3995	-0.0200
3. 15 Minuten bei Weißglut geblüht	21.4311 21.4310 } 21.4311	+0.0316
4. 926 mal torriert brach er ab	21.3968 21.3980 } 21.3974	-0.0337
5. 15 Minuten auf Weißglut erhitzt	21.4312 21.4313 } 21.4313	+0.0339

Wiederum bestätigen auch diese Zahlen, was früher gesagt wurde, nur ist die Übereinstimmung eine noch gröfsere; allem Anschein nach hat nur das erstmalige Glühen bis 35 Ampère noch nicht genügt, den Draht ganz auf das hohe spezifische Gewicht zu bringen.

Nach den obigen Zahlen fanden wir also das Mittel:

$$\begin{aligned} \text{Für tordierten Draht} &= 21.3985 \\ \text{„ geglühten „} &= 21.4312 + 0.0327 \Delta \end{aligned}$$

früher:

$$\begin{aligned} \text{Für gezogenen Draht} &= 21.4336 \\ \text{„ geglühten „} &= 21.4403 + 0.0067 \Delta \end{aligned}$$

Platiniridiumdraht.

54.08506 g Platiniridiumdraht von 1 mm Durchmesser wurde zunächst mit einem Strome von 35 Amp. gegläut.

Tabelle 20.

	Spezifisches Gewicht	Δ
1. Geglähter Draht	21.3314 21.3323 21.3318 } 21.3319	
2. 516 mal tordiert brach er ab	21.3128 21.3126 } 21.3127	-0.0192
3. 15 Minuten auf Weißglut erhitzt	21.3313 21.3324 } 21.3318	+0.0191
4. 449 mal tordiert brach er ab	21.3167 21.3178 } 21.3173	-0.0145
5. 15 Minuten auf Weißglut erhitzt	21.3287 21.3294 } 21.3291	+0.0118

Auch hier wieder die Bestätigung der vorhergehenden Beobachtungen. Es wurde gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Für tordierten Draht} &= 21.3150 \\ \text{„ geglühten „} &= 21.3309 + 0.0159 \Delta \end{aligned}$$

früher:

$$\begin{aligned} \text{Für gezogenen Draht} &= 21.4766 \\ \text{„ geglühten „} &= 21.4938 + 0.0172 \Delta \end{aligned}$$

Der letzte Versuch wurde mit

Nickeldraht

angestellt. 21.48308 g Nickeldraht von 1 mm Durchmesser wurden bei 35 Ampère 5 Minuten geglüht, dabei oxydierte sich der Draht ein wenig, so dass er vor der Bestimmung erst mit Säure und dann mechanisch gereinigt werden musste. So vorbereitet ergab sich:

	Spez. Gewicht
1. Geglühter Draht	8.8416 } 8.8412
	8.8408 } —0.0139 Δ
2. 136 mal tordiert	8.8275 }
brach er ab	8.8271 }

Bei erneutem Glühen oxydierte sich der Draht so stark, dass er nicht mehr verwendet werden konnte, wir also von einer weiteren Dichtebestimmung absehen mussten.

Es war also gefunden:

Für tordierten Draht = 8.8273 +0.0139 Δ
„ geglühten „ = 8.8412

früher:

Für gezogenen Draht = 8.7599 +0.0841 Δ
„ geglühten „ = 8.8440

Es zeigen diese Zahlen mit ausnahmsloser Übereinstimmung, dass beim Tordieren von Drähten das spezifische Gewicht derselben abnimmt, um nach dem Ausglühen wieder zu steigen und zwar zeigen diese Unterschiede verhältnismässig hohe Werte, so dass sie in jedem Falle weit außerhalb der Grenze der Versuchsfehler liegen.

Wie wir schon oben sagten, darf ein Zweifel darin wohl kaum gesetzt werden, dass die beobachteten Differenzen aus molekularen Umlagerungen, die durch die Torsion veranlaßt sind, sich erklären lassen. Wenn dem so ist, so wird aber auch zwischen beiden Zuständen der Metalle ein Energieunterschied stattfinden müssen, der in einem Potentialgefälle zum Ausdruck kommen muss, wenn man die beiden Modifikationen des Drahtes mit einem Elektrolyten zur Kette schliesst.

Solche Versuche sind für geprefste Metalldrähte gegen ungeprefste von SPRING angestellt¹ und auch jüngst veröffentlicht worden.²

Bei den von SPRING untersuchten Metallen ging der Strom beim Zinn, Blei, Kadmium und Silber von dem geprefsten Draht zum

¹ Brief an KAHBAUM vom 27. November 1901.

² Journ. Chim. Phys. 1 (1904), 600.

ausgeglühten, also von hart zu weich, vom leichteren zum spezifisch schwereren, während er bei Wismut im entgegengesetzten Sinne verlief. Allerdings hat Herr SPRING auch nachgewiesen,¹ dass beim Wismut das gepresste das dichtere, das erhitzte das weniger dichte Metall ist.

Wir haben entsprechende Versuche bei tordierten und geblühten Drähten angestellt.

Gemessen wurde das Potentialgefälle zwischen tordierten und erhitzten Drähten am Cu, Ni, Sn, Pt und Au in 1 %_o Schwefelsäure. Dabei ergab sich, dass, wie SPRING, beim Cu, Ni, Sn der Strom vom harten zum weichen, vom tordierten zum ausgeglühten Metall floß, beim Pt und Au hingegen den anderen Weg nahm. Die Versuche, die nur orientierende sein sollten, wurden mittels Kapillarelektrometer nach dem Kompensationsverfahren ausgeführt. Das Auftreten von Konzentrationsströmen wurde durch kräftiges Umrühren des Elektrolyten nach Möglichkeit hintan gehalten. Der Unterschied in der Stromrichtung lässt sich in diesem Falle nicht in gleicher Weise erklären, wie das für den Fall Wismut geschehen konnte, da die Änderung der Dichte bei Pt und Au keine Anomalie zeigt, dagegen ist es sehr wohl möglich, dass okkludierte Gase mit im Spiele sind. Die Drähte wurden erst geblüht, dabei okkludieren sie, dann wurden sie unter gut abgekochtem, destilliertem Wasser tordiert. Ob sich beim Tordieren okkludiertes Gas löst, wissen wir nicht, immerhin ist eine solche Möglichkeit nicht ausgeschlossen. Nehmen wir das an, so würde sich daraus denn auch der Unterschied in der Stromrichtung zwischen edlen und unedlen Metallen unschwer erklären lassen.

Wie gesagt, handelt es sich hier nur um allgemeine orientierende Vorversuche, wir verzichten deshalb auch darauf, die von uns erhaltenen Werte zu veröffentlichen, es genügt, nachgewiesen zu haben, dass das Tordieren eines geblühten Drahtes eine Energieänderung zur Folge hat.

Bei dem Verdampfen der Stoffe ist eine der Hauptaufgaben jedenfalls die, die Kohäsion zu lösen. In der von PLESS aufgestellten Siedegleichung,² der zum mindesten das Verdienst zukommt, über die beim Übergehen in den dampfförmigen Zustand zu über-

¹ l. c. S. 603.

² Über das Lösungsgesetz und das Sieden der Flüssigkeiten und über Dampfexplosionen. Wien, Akadem. Sitzungsber., Bd. 54, 1866, Abt. 2, S. 55. Vergl. auch KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Leipzig 1885, S. 111.

windenden Kräfte zu orientieren, steht denn auch mit Recht die Kohäsion an erster Stelle.

Nun haben wir doch ohne jeden Zweifel anzunehmen, dass in den Fällen, in denen wir eine Abnahme des spezifischen Gewichtes konstatieren konnten, diese auf eine molekulare Umlagerung, welche mit einer Lockerung des Aufbaues und somit der Kohäsion des Stoffes verbunden ist, zurückgeführt werden kann.

Diese Abnahme der Kohäsion wird sich z. B. in einer Erhöhung der Lösungsfähigkeit und einer Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit geltend machen.

Über die Richtigkeit der ersten Annahme haben wir noch keine Versuche unternommen, sie mögen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Die zweite Annahme wollen wir dahin verstanden wissen, dass unter sonst gleichen Umständen der dichtere, d. h. spezifisch schwerere Draht einen geringeren Verdampfungsverlust erleiden muss als der lockere, spezifisch leichtere.

Auch nach der Richtung haben wir orientierende Vorversuche gemacht und nur als Ergebnisse solcher, nicht als definitive, geben wir die folgenden Zahlen wieder, deren wesentliches Interesse wohl in der Gleichförmigkeit der Bewegung liegen dürfte.

Angestellt wurden die Versuche mit Draht aus reinem Platin und aus fein Gold.

Der Platindraht wurde im Gebläse bei Atmosphärendruck offen geglüht, der Golddraht unter den gleichen Bedingungen mittels des Bunsenbrenners.

Platindraht vom Durchmesser 0.3 mm und rund 2 m Länge.

Gewicht:

1. Kalt gezogener Draht	= 3.93725
2. 2 Stunden weiß gebrannt . . .	= 3.93690
Verlust	= 0.00035
3. Noch 2 Stunden gebrannt . . .	= 3.93663
Verlust	= 0.00027
4. Zum 3. Male 2 Stunden gebrannt .	= 3.93659
Verlust	= 0.00004.

Der Draht wurde nun 458 mal torquiert, bis er abbrach.

1. Tordierter Draht	= 3.90985
2. 2 Stunden weiß gebrannt . . .	= 3.90935
Verlust	= 0.00050

	Gewicht:
3. Noch 2 Stunden gegläht	<u>= 3.90930</u>
Verlust	= 0.00005.

Der Draht wurde wiederum, jetzt 495mal, tordiert, bis er abbrach.

1. Tordierter Draht	= 3.80630
2. 2 Stunden weifs gegläht	<u>= 3.80583</u>
Verlust	= 0.00047
3. Noch 2 Stunden gegläht	<u>= 3.80562</u>
Verlust	= 0.00021
4. Zum 3. Male 2 Stunden gegläht .	<u>= 3.80559</u>
Verlust	= 0.00003.

Golddraht vom Durchmesser 1 mm und rund 1.10 m Länge.

	Gewicht:
1. Kalt gezogener Draht	<u>= 18.17107</u>
2. 2 Stunden weifs gegläht	<u>= 18.17040</u>
Verlust	= 0.00067
3. Noch 2 Stunden gegläht	<u>= 18.17023</u>
Verlust	= 0.00017
4. Zum 3. Male 2 Stunden gegläht	<u>= 18.17019</u>
Verlust	= 0.00004.

Dieser Draht wurde 290mal tordiert, bis derselbe abbrach.

1. Tordierter Draht	= 18.04265
2. 2 Stunden gegläht	<u>= 18.04118</u>
Verlust	= 0.00147
3. Noch 2 Stunden gegläht	<u>= 18.04110</u>
Verlust	= 0.00007
4. Zum 3. Male 2 Stunden gegläht	<u>= 18.04110</u>
Verlust	= 0.00000.

Diese Zahlen weisen in der Tat darauf hin, dass am dichteren Draht bei der gleichen Temperatur und in der gleichen Zeit weniger verdampft, als an dem lockeren, sie scheinen also unsere Anschauung zu unterstützen. Eingeworfen könnte werden, dass die Drähte beim Ziehen sowohl wie beim Tordieren gestreckt und nachher zum Wägen

wieder aufgerollt werden müssen, und dass bei diesen mit den Händen vorzunehmenden Manipulationen etwas Fett von der Hand an den Drähten haften bleiben könnte. Der erste gröfsere Gewichtsverlust nach dem Glühen ließe sich dann aus dem Verdampfen solcher Verunreinigungen erklären, die Abnahme und das endliche Verschwinden daher, dass die Drähte bei den weiteren Operationen nur mit der Pinzette ab- und aufgehängt werden brauchten, also keinerlei Berührung mehr ausgesetzt wären.

An sich ist dieser Einwurf zweifellos berechtigt, und haben wir uns ihn deshalb auch selbst gemacht und versucht, die Gröfsendordnung, mit der der darauf begründete Fehler in die Rechnung eingeht, festzustellen.

Zu dem Ende haben wir den 165 m langen Platindraht vom Durchmesser 0.1 mm beim Aufrollen absichtlich seiner ganzen Länge nach durch die Hand gezogen, dabei nahm sein Gewicht nur um rund 0.0012 g zu.

Für die von uns bei den oben mitgeteilten Glühversuchen benutzten kurzen Drähte von 1 und 2 m kann also dieser Fehler jedenfalls nicht in Betracht kommen. —

5. Schluß und Schlußfolgerungen.

Wir wären damit an den Schluss unserer Arbeit gelangt und glauben wir in derselben den Nachweis erbracht zu haben, dass die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes metallischer Drähte und damit der Metalle zur unwiderleglichen Tatsache geworden ist.

Es fragt sich nun, wie dürfte diese Tatsache zu erklären sein. Dies scheint uns nur auf einem Wege möglich.

KAHKBAUM hat, als er zuerst die Abnahme der Dichte an hochgepressten Metallen beobachtete, folgendes ausgesprochen: „Nun einen Versuch der Erklärung dafür, dass bei erhöhtem Druck, von einer bestimmten Grenze an, die spezifischen Gewichte der Metalle — das müfste übrigens dann endlich für alle festen Stoffe gelten — abnehmen sollen.“

Nach MAXWELL folgen die Atome dem allgemeinen kosmischen Anziehungsgesetz. Sie ziehen sich, Entfernungen vorausgesetzt, die sich zu ihrer Masse unendlich groß verhalten, direkt proportional der Masse, umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung an. Bei gröfserer Annäherung findet zwar zunächst noch Anziehung nach unbekannten Gesetzen, dann aber Abstoßung statt. Beweis: z. B. Sprengwirkung durch Eis.

In unserem Falle würde anzunehmen sein, dass bei den Hochpressungen die Atome so nahe aneinander gerückt werden, wofür auch die von mir beobachtete Plastizität in sich spricht, dass die Grenze von Anziehung und Abstossung überschritten wurde und damit die Repulsivkraft in Aktion getreten sei.“¹

Wir meinen, dass wir uns diese Anschauung als Erklärung des ersten Grundes der Lockerung des molekularen Aufbaues wohl zu eigen machen dürfen; und das um so mehr, als auch SPRING mehrfach und ausdrücklich betont hat, dass seiner Auffassung nach, und wir können das nach unseren Beobachtungen nur bestätigen, die Metalle unter hohen Drucken sich ganz wie Flüssigkeiten oder Gase verhalten,² so z. B. den Druck nach allen Seiten gleichmäßig fortpflanzen.

Wird also ein allseitiger Druck, wie beim Pressen in Öl, auf ein Metall ausgeübt, so muss, wenn derselbe über eine bestimmte Grösse hinauswächst, unbedingt das Inaktionstreten abstossender Kräfte angenommen werden, solange wir an der MAXWELLSchen Theorie festhalten, die nach der Richtung an der schon herangezogenen Sprengwirkung durch Eis, wie der Ungültigkeit des BOYLE-schen Gesetzes bei stark komprimierten Gasen, feste Stützen hat.

Verhalten sich die Metalle beim Pressen, wie SPRING sagt, so wie „Flüssigkeiten oder Gase“, so involviert dies einen amorphen Zustand. Bei amorphen Stoffen ist aber die Grenze zwischen flüssig und fest keine scharfe, sondern es findet ein allmähliches ineinanderübergehen statt. Wird nun beim Pressen der Metalle der Druck plötzlich aufgehoben, so können die amorphen Metalle nicht gleich plötzlich in den früheren Zustand zurückkehren, sondern sie werden entweder als solche erstarrten, wie das bei den ersten von KAHLBAUM gepressten Metallen der Fall war, oder sie werden bei gegebener Möglichkeit als Drähte ausfließen.

Diese Drähte sind alsdann, wie das besonders deutlich an den gross kristallinischen Legierungen ersichtlich ist, amorph und biegbar; auch schreit, wie wir berichteten, gewalzter Zinndraht nicht mehr.

Ob diese Voraussetzung eines amorphen Zustandes immer genau zutrifft, darüber wird Schleifen und Anätszen der gezogenen Drähte,

¹ Über Metalldestillation und destillierte Metalle, Verhandl. der Naturf. Gesellschaft in Basel, Bd. 15, 1901, S. 22.

² Z. B. „Die festen Körper haben sich also unter dem Druck gleich den flüssigen oder gasförmigen erwiesen“. Ber. deutsch. chem. Ges. 16 (1882), 2725.

wie der gepressten Metalle Aufschluss geben. Nach der Richtung angestellte Versuche gelangen uns mangels geeigneten Schleifmaterials bisher nicht.

Dazu im Gegensatz haben wir auch bemerken können, dass Platin - sowohl wie Silberdraht bei lang andauerndem Erhitzen wieder völlig in den kristallinen Zustand zurückkehrt, so zwar, dass er sich nicht mehr weiterziehen lässt, sondern geradezu abbröckelt; leider haben die Bedingungen, unter denen die Reversion so weit geht — das Platin hatte als Heizdraht für einen kleinen elektrischen Ofen gedient —, nicht so sicher festgestellt werden können, dass der Versuch jedesmal auf Wunsch wiederholt werden konnte.

Festhalten dürfen wir also, dass der Unterschied in den spezifischen Gewichten von harten und weichen Drähten des gleichen Metalls zum Teil wenigstens auf einen Übergang des amorphen in den kristallinen Zustand zurückzuführen ist.

Wir wissen uns darin mit Herrn SPRING einig, der ausdrücklich betont, dass „die kristallinische Struktur eines festen Stoffes notwendigerweise infolge mechanischer Deformation bis zu einem gewissen Grade verschwinden muss.“¹

In den „Schlussfolgerungen“ aus seiner schönen Arbeit: „Sur la diminution de densité qu'éprouvent certains corps à la suite d'une forte compression et sur la raison probable de ce phénomène“,² aus denen wir auch obigen Satz zitiert haben, stellt Herr SPRING eine sehr geistvolle Hypothese auf über die Gründe der Dichteänderung, denen wir uns im allgemeinen wohl anschliessen können. Allerdings stützen sich diese Erklärungsversuche in einem sehr wichtigen Punkte auf eine, wie das auch ausdrücklich gesagt wird, bisher alleinstehende Beobachtung, nämlich, dass beim Pressen von Wismut zu Draht das spezifische Gewicht des Metalls nicht, wie Herr SPRING am Blei, Zinn, Kadmium und Silber, und wir ebenfalls am Kadmium, der Woodschen und anderen Legierungen, sowie beim Ziehen und Tordieren der Drähte und beim Pressen der Metalle als solcher nachgewiesen haben, abnimmt, sondern von 9.8354 auf 9.8522, also um 0.0168 zunimmt.

Diese Beobachtung steht aber nicht nur allein da, sondern ihr

¹ „La structure cristalline d'un solide devra donc nécessairement disparaître dans une certaine mesure à la suite de ces déformations mécaniques.“
Journ. Chim. Phys. 1 (1904), 605.

² I. e., S. 604—606.

wird direkt durch die Beobachtungen von MARCHAND und SCHEERER¹ widersprochen, die folgende Angaben machen:

Spez. Gewicht:	
Rohes Metall	= 9.783
Auf 100000 Pfd. geprefst	= 9.779
„ 150000 „ „	= 9.655
„ 200000 „ „	= 9.586.

Zu den vorletzten Zahlen bemerken sie: „Wir glaubten durch einen noch höheren Druck diese sonderbare Erscheinung (den Rückgang der Dichte) noch deutlicher hervorrufen zu können. Als jedoch ein Druck von gegen 200000 Pfd. angewandt wurde, sprang der äußere Ring des Apparates und das Metall spritzte förmlich in die dadurch gebildeten Risse. Es besaß nur die Dünne von starkem Papier, war sehr spröde, auf dem Bruche ganz wie grauer Stahl aussehend und selbst unter dem Mikroskope kaum Kristallisation zeigend.“²

Am Schlusse teilen MARCHAND und SCHEERER noch mit, und das wollen wir doch nicht verschweigen: „Durch Hämmern kann es (das Wismut), was mit der obigen Angabe in direktem Widerpruche zu stehen scheint, nach BERZELIUS bis auf 9.8827 gebracht werden. Schon MUSCHENBROEK hat diese Gewichtszunahme beobachtet.“

Wenn auch, wie wir oben³ ausdrücklich erwähnt haben, die Wirkung des Hämmerns auf die kristallinen Metalle nicht die gleiche ist, wie die des Pressens oder Walzens, also die Beobachtung von BERZELIUS nicht als Bestätigung der Angaben SPRINGS entgegen der MARCHANDS und SCHEERERS ohne weiteres verwendet werden können, so wird man uns doch Recht geben, wenn wir mit unserem endgültigen Urteil über die theoretischen Erwägungen des ersteren noch zurückhalten, bis dieser nun doch einmal vorhandene Widerspruch gelöst ist. Wir sind dazu um so mehr berechtigt, als wir oben auf S. 224 beim Pressen der Woodschen Legierung gezeigt haben, dass beim Pressen auf 1 mm Draht die Dichte

von 9.4343
auf 9.4409 wächst

Zunahme 0.0066,

während beim Pressen auf 0.5 mm Draht die Dichte

¹ Über die Zusammendrückbarkeit der Metalle. *Journ. prakt. Chem.* 27 (1842), 209. III. Wismut.

² l. c.

³ Vergl. oben S. 279.

von 9.4305
auf 9.4214 sinkt.

Abnahme 0.0091.

Und dieses gleiche Vorkommen haben wir beim Drahtziehen und beim Pressen aller Metalle, das Kadmium ausgenommen, wahrnehmen können, erst ein Steigen der Dichten infolge der verschwindenden Gussfehler, danach aber ein Zurückgehen.

Allerdings hat Herr SPRING, so scheint wenigstens aus der Tabelle hervorzugehen, erst die geprefsten Metalle bestimmt und dann die erhitzten, damit sollte der Einfluss der Gussfehler ausgeschlossen bleiben; wir sind aber dieser Annahme nicht ganz sicher, denn im Text heißt es: „j'ai déterminé leur densité avant et après leur flux sous pression“. — Jedenfalls haben aber MARCHAND und SCHEERER mit sehr viel höheren Drucken gearbeitet, bis 200 000 Pfd. auf den Quadratzoll, was rund 36000 Atmosphären entspricht, woraus sich die Differenz wohl auch erklären ließe. Dazu kommt aber noch, dass Herr SPRING selbst früher (1891) am Wismut das Gegenteil beobachtet hat: „on observe parfois par exemple avec le bismuth que la matière prend un état allotropique moins dense.“¹ Es können also die Akten über diese Frage noch nicht als geschlossen angesehen werden.

Vollständig schließen wir uns der von Herrn SPRING in den „Schlussfolgerungen“ ausgesprochenen Ansicht an, dass die infolge einer äusseren Kraft, also hier des Druckes, auftretende Deformation „die Folge einer Umwandlung der molekularen Struktur sein muss“ und nicht minder der Auffassung, dass wir es nicht mit völlig homogenen Stoffen zu tun haben. Wir haben oben² ein solches Beispiel eines geprefsten und später auseinander gespaltenen Eisenzyinders, dessen Heterogenität in die Augen fallend, sichtbar und fühlbar war, angeführt; und auch das so oft bemerkte, nicht völlige Übereinstimmen der beobachteten Zahlenwerte spricht, worauf wir ja öfter aufmerksam gemacht haben, gegen die Umwandlung eines völlig homogenen in einen anderen völlig homogenen Stoff.

Über die Dauer des veränderten Zustandes hat sich Herr SPRING in seinen letzten „Schlussfolgerungen“ nicht mehr ausgesprochen, früher³ neigte er dazu, ihn für einen in kürzerer oder längerer Zeit

¹ Vergl. S. 267. ² Vergl. S. 269. ³ Vergl. S. 267.

von selbst zurückgehenden anzusehen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen können wir uns dem nicht anschliessen.

Ausser dem sofort nach dem Aufheben des Druckes, doch auch nur vermuteten, nicht bewiesenem Rücklaufe, scheinen die durch mechanische Einwirkung hervorgerufenen Änderungen wenigstens nicht in kürzeren Zeiträumen von selbst ganz zurückzugehen. Wir sind also geneigt, die so hervorgerufenen Änderungen im molekularen Aufbau für dauernde, d. h. für solche, die allotrope Modifikationen, die ja, wie eben noch gezeigt, auch Herr SPRING voraussetzte, zur Folge haben, zu halten.

Man darf sich an die Erklärung nicht stösen, denn tatsächlich ist auch in der anorganischen Welt und bei den Metallen das Vorkommen des gleichen chemischen Individuums in mehrfachen Modifikationen sehr viel verbreiteter, als im allgemeinen angenommen wird. So kennen wir ausser den bekannten Fällen am Kohlenstoff und Silicium, dem Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, dem Phosphor, Arsen usw. neue Modifikationen von amorphem Kohlenstoff, Silicium und Bor, dazu gelbes Arsen, auch α - und β -Antimon, dann das Silber, als weisses, blaues, rotes und gelbes,¹ und blauen Schwefel, das Zinn, von dem Professor COHEN sagt, dass unsere ganze Zinnwelt beständig in Umwandlung begriffen sei, in den zwei Modifikationen weiss und grau, deren Dichte um 22% abweicht, noch rhombisches und tetragonales Zinn,² α -, β - und γ -Eisen,³ das immer noch nicht ganz aufgeklärte passive Verhalten am Eisen und Chrom, die kolloidalen Metalle usw.

So aufgefafft kommen wir auch ohne Schwierigkeit über den sonst unlösaren Widerspruch, dass einem Stoffe mehrere spezifische Gewichte zukommen sollten, hinweg. Denn wie das schon in der Einleitung betont wurde, und wie das zuletzt RETGERS mit grosser Bestimmtheit ausgesprochen, der Satz: „Absolut reine kompakte Substanz kann nur ein spezifisches Gewicht zeigen“,⁴ muss unbedingt bestehen bleiben.

Wir meinen also: Die von uns zum ersten⁵ Male be-

¹ Z. anorg. Chem. 1903, Heft 2, S. 243.

² ERNST COHEN u. E. GOLDSCHMIDT, Physikal.-chemische Studien am Zinn. Zeitschr. phys. Chem. 1905, Heft 3, S. 225.

³ TAMMANN, Über den Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens. Z. anorg. Chem. 1903, Heft 3, S. 448.

⁴ Bestimmungen des spezifischen Gewichtes von in Wasser löslichen Salzen. Zeitschr. phys. Chem. 3 (1889), 292.

⁵ Dass Herr SPRING die Änderung der Dichte an gepresstem Wismutdraht schon 1891 beobachtet hat, ist von uns vielfach erwähnt.

obachtete und festgestellte Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes beim Ziehen, Pressen, Tordieren und Walzen von Drähten ist die Folge einer durch äußere mechanische Einwirkung veranlaßten Änderung des molekularen Aufbaues der Stoffe, der allem Anschein nach zu allotropen Modifikationen führt.

6. Resultate.

Fassen wir zum Schluss noch einmal die Resultate in den gefundenen Zahlen zusammen:

I. Gezogene Drähte.

1. Werkplatindraht.

Draht Nr. 1	Draht Nr. 2 harter Draht	Draht Nr. 3
21.4136	21.4226	21.4233
21.4181	21.4157	—
21.4142	21.4147	21.4184
21.4133		
Mittel = 21.4148	21.4177	21.4184
	weicher Draht	
21.4314	21.4323	21.4324
21.4314	21.4315	21.4332
21.4308	21.4310	21.4317
21.4346		
Mittel = 21.4321	21.4316	21.4324
weicher Draht = 21.4320		
harter Draht = 21.4170	+ 0.0150 A	

2. Reiner Platindraht.

Weicher Draht = 21.4403	
harter Draht = 21.4336	+ 0.0067 A

3. Platiniridiumdraht.

Harter Draht	Weicher Draht
21.4776	21.4938
21.4769	21.4929
21.4753	21.4948
Mittel = 21.4766	Mittel = 21.4938
weicher Draht = 21.4938	
harter Draht = 21.4766	+ 0.0172 A

4. Golddraht.

Nr. 1		Nr. 2
	harter Draht	
19.2507		19.2512
19.2507		19.2501
19.2496		19.2503
Mittel = 19.2507		Mittel = 19.2505
Nr. 1		Nr. 2
	weicher Draht	
19.2590		19.2618
19.2605		—
19.2581		19.2606
Mittel = 19.2592		Mittel = 19.2612
weicher Draht = 19.2602		+ 0.0096 A
harter Draht = 19.2506		

5. Aluminiumdraht.

Nr. 5		Nr. 6
	harter Draht	
2.7010		2.6995
	weicher Draht	
2.7041		2.7020
weicher Draht = 2.7031		
harter Draht = 2.6995		+ 0.0036 A

6. Aluminiumblech.

Nr. 1		Nr. 2
	hartes Blech	
2.7106		2.7107
2.7107		—
	weiches Blech	
2.7133		2.7140
2.7129		2.7130
Mittel = 2.7129		Mittel = 2.7135
weiches Blech = 2.7132		
hartes Blech = 2.7107		+ 0.0025 A

7. Kadmiumdraht.

Nr. 2		Nr. 3
	harter Draht	
8.6417		8.6408
8.6384		8.6375
Mittel = 8.6401		Mittel = 8.6392
	weicher Draht	
8.6426		8.6436
8.6444		8.6429
Mittel = 8.6435		Mittel = 8.6433
weicher Draht = 8.6434		
harter Draht = 8.6397		+ 0.0037 A

8. Nickeldraht.

Nr. 1		Nr. 2
	harter Draht	
8.7601		8.7596
	weicher Draht	
8.8445		8.8434
	weicher Draht = 8.8440	
	harter Draht = 8.7599	+ 0.0841 A

9. Kupferaluminiumdraht.

Harter Draht	Weicher Draht
8.2286	8.2388
8.2188	8.2366
<hr/>	
Mittel = 8.2237	Mittel = 8.2377
	weicher Draht = 8.2377
	harter Draht = 8.2237 + 0.0140 A

II. Geprefste Drähte.

1. Woodsche Legierung.

Nr. 21	Nr. 22	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27
		geprefster Draht			
9.6659	9.6654	9.6659	9.6658	9.6670	9.6667
		erwärmter Draht			
9.6728	—	9.6760	9.6756	9.6714	9.6719
		erwärmter Draht = 9.6735			
		geprefster Draht = 9.6661	+ 0.0074 A		

2. Legierung IX.

erwärmter Draht = 9.2940 + 0.0103 A
geprefster Draht = 9.2837

3. Legierung VIII.

erwärmter Draht = 9.8223 + 0.0512 A
geprefster Draht = 9.7711

III. Tordierte Drähte.

1. Golddraht.

Tordierter Draht	Weicher Draht
19.2234	19.2367
19.2205	19.2292
<hr/>	
Mittel = 19.2220	19.2308
	<hr/>
	Mittel = 19.2322

weicher Draht = 19.2322 + 0.0102 A
tordierter Draht = 19.2220

2. Werkplatindraht.

Tordierter Draht	Weicher Draht
21.4179	21.4256
21.4024	21.4288
21.4132	21.4280
Mittel = 21.4112	Mittel = 21.4284
weicher Draht = 21.4284	
tordierter Draht = 21.4112	+ 0.0172 Δ

3. Reiner Platindraht.

Tordierter Draht	Weicher Draht
21.3995	21.4311
21.3974	21.4313
Mittel = 21.3985	Mittel = 21.4312
weicher Draht = 21.4312	
tordierter Draht = 21.3985	+ 0.0327 Δ

4. Platiniridiumdraht.

Tordierter Draht	Weicher Draht
21.3127	21.3318
21.3173	21.3291
Mittel = 21.3150	Mittel = 21.3309
weicher Draht = 21.3309	
tordierter Draht = 21.3150	+ 0.0159 Δ

5. Nickeldraht.

Weicher Draht = 8.8412
tordierter Draht = 8.8273 + 0.0139 Δ

Die vorliegende Arbeit hat meinem Mitarbeiter Herrn E. STURM als Dissertation gedient. Sämtliche Wägungen sind von ihm persönlich vorgenommen und die Rechnungen durchgeführt worden. Die Bestimmung der Änderung des Leitungswiderstandes wurde, wie schon im Text erwähnt, im physikalischen Laboratorium der Universität unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. VEILLON und ebenfalls von Herrn E. STURM ausgeführt. — Für die richtige Wiedergabe der Zahlen im Druck hat Herr Dr. E. STURM die Verantwortlichkeit übernommen. GEORG W. A. KAHLBAUM.

Basel, Phys.-chem. Laboratorium der Universität, 31. Mai 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1905.

Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.

1. Mitteilung.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und HANS J. BRAUN.¹

I. Darstellung von metallischem Molybdän.

Reines metallisches Molybdän wurde von älteren Autoren (BERZELIUS, WOEHLER) niemals in regulinischer Form, sondern nur als Metallpulver erhalten. Erst DEBRAY² konnte unter grossen Schwierigkeiten eine geringe Menge des Metalles, das 4—5% Kohlenstoff enthielt, im Knallgasgebläse schmelzen. MOISSAN³ erhielt grössere Mengen des reinen regulinischen Metalles durch Schmelzen von Molybdänsäure mit Kohle im elektrischen Ofen.

Eine neue Epoche der Darstellung reiner Metalle brach mit der Auffindung der Einwirkung von Aluminiumpulver auf Metalloxyde durch GOLDSCHMIDT an. GOLDSCHMIDT hat nach seinem Verfahren fast reines Molybdän mit einem geringen Gehalte von Aluminium dargestellt. Doch macht er in seinen bisherigen Veröffentlichungen hierüber keine genauen Angaben. STAVENHAGEN⁴ hat bei träge reagierenden Substanzen wie Wolframsäure und Urantrioxyd die GOLDSCHMIDTSche Reaktion dadurch verbessert, dass er das Metallgemisch unmittelbar vor dem Anzünden mit flüssiger Luft anrührte, und will merkwürdigerweise dasselbe Verfahren auch bei der leicht flüchtigen Molybdänsäure anwenden. Die weiter unten

¹ Vergl. Inaug.-Dissert. von H. J. BRAUN, Berlin 1904.

² *Compt. rend.* **66**, 702.

³ Elektrischer Ofen, S. 205.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3065.

angeführten Erfahrungen sprechen dagegen, dass die Erhöhung der Entzündungstemperatur für die Darstellung des metallischen Molybdäns aus Molybdänsäure günstig sein kann.

Im Jahre 1904, lange nach Vollendung der vorliegenden Versuche, erhielten L. WEISS und O. AICHEL¹ bei ihren Versuchen im GOLDSCHMIDTSchen Verfahren das metallische Aluminium durch das stärker wirksame Gemisch der Ceritmetalle zu ersetzen ganz reines Molybdän. Auch hier scheidet sich das Metall nicht in einem einzigen Regulus, sondern in silberweissen Kugeln bis zu 5 mm Durchmesser ab.

Um nun regulinisches Molybdän zur Darstellung der Molybdänhalogenverbindungen in grösseren Mengen zur Verfügung zu haben, wurden einige systematische Versuche über die Ausgestaltung des GOLDSCHMIDTSchen Verfahrens in diesem Falle angestellt. Als 50 g MoO₃ mit 19 g Aluminiumfeilspänen gemischt in einem in geeigneter Weise in Magnesiumoxyd eingebetteten hessischen Tiegel zur Entzündung gebracht wurden, verlief die Reaktion so stürmisch, dass fast alle Molybdänsäure sich sofort verflüchtigte und sich zum Teil an dem oberen Rande des Tiegels kristallinisch wieder absetzte. In der erhaltenen aus Korund bestehenden Schlacke war nicht die Spur von metallischem Molybdän nachweisbar. Es lag auf der Hand, dass dieser Misserfolg dadurch verursacht wurde, dass die Molybdänsäure schon vor dem Eintreten der Reduktion fortsublimiert war. Um dieses zu verhindern, musste die Heftigkeit der Reaktion nicht, wie es STAVENHAGEN getan hatte, gesteigert, sondern umgekehrt gemässigt werden. Dieses wurde durch Anwendung eines geeigneten Flussmittels erreicht und zwar zeigten zahlreiche verschiedene Versuche, dass getrockneter, gepulverter Flußspat diesem Zwecke am besten entsprach und dass bei Anwendung von 50 g MoO₃ und 19 g Al diesem Gemische am besten 25 g CaF₂ zuzusetzen waren. Bei diesen Mengenverhältnissen fand sich am Boden des Tiegels neben kleineren zerstreuten Metallkügelchen ein zusammenhängender grösserer, allerdings im Innern blasiger Metallklumpen.

Immerhin wurde auch bei dieser Versuchsanordnung nur eine schlechte Ausbeute des Metalles erhalten. Aus 100 g Molybdänsäure wurden statt der theoretischen 66 g metallischem Molybdäns nur 14 g isoliert. Versuche, den erhaltenen Metallregulus umzu-

¹ Lieb. Ann. 337, 370.

schmelzen, verliefen ergebnislos. Die geringe Ausbeute am regulinischen Metall hatte ihren Grund darin, dass in der sehr schnell erstarrenden Schlacke das spezifisch nicht allzuschwere reduzierte Metall sich nicht absetzte und zusammen schmelzen konnte. Es musste also das Resultat verbessert werden, wenn das Reaktionsgemisch nach eingetretener Reaktion noch einige Zeit flüssig gehalten werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurde der das Reaktionsgemisch enthaltende hessische Tiegel am besten von dreikantiger Form in einem eben solchen grösseren über Kreuz hineingestellt derart, dass die Kanten des kleineren Tiegels die Seitenwände des grösseren Tiegels in der Mitte durchschnitt. Der Zwischenraum der beiden Tiegel wurde mit sogen. Eisentermit (Eisenoxyd-Aluminiumgemisch) ausgefüllt und das Ganze in einem Sandhaufen gut isoliert. Unmittelbar nachdem die Reaktion in dem Molybdänsäure-Aluminiumgemische eingeleitet war, wurde der Eisentermit entzündet und dadurch eine sehr langsame Abkühlung der Molybdänschmelze veranlasst. Auf diese Weise wurden nun grosse zusammenhängende fast blasenfreie Metallreguli in schwankender, aber meistens ausgezeichneter Ausbeute erhalten. Aus 100 g MoO_3 , 38 g Al, 50 g CaF_2 wurde mehrfach statt der berechneten 67 g Mo 50—60 g erhalten.

Das Metall ist, entsprechend der Beschreibung von MOISSAN silberweis, hat kristallinischen Bruch, wird von verdünnter Säure nur langsam angegriffen, in konzentrierter Schwefelsäure dagegen ziemlich schnell mit blaugrüner Farbe gelöst. Die erhaltenen Metallstücke waren von verschiedener Reinheit, enthielten aber stets über 80 % metallisches Molybdän. Einzelne Proben enthielten fast reines Metall wie folgende Analysen beweisen.

Angew. Substanz in g	Gef. in g	Gef. in %
Probe 1:		
0.1303	0.1943 MoO_3	99.4 Mo
Probe 2:		
0.2271	0.3557 MoO_3	98.5 Mo
0.1555	0.0049 SiO_2	1.5 Si
Probe 3:		
0.1669	0.2375 MoO_3	94.9 Mo
0.1669	0.0050 SiO_2	1.4 Si
Probe 4:		
0.1017	0.1413 MoO_3	93.8 Mo
0.1523	0.0035 SiO_2	1.1 Si

Die dritte und die vierte Probe enthielten geringe Mengen Sauerstoff, der Siliciumgehalt aller Proben entstammt wahrscheinlich dem verwendeten hessischen Tiegel.

II. Über Molybdäntrichlorid.

Eine Untersuchung des Molybdäntrichlorids in bezug auf seine Reaktionsfähigkeit wurde deswegen unternommen, weil die in der Literatur vorhandenen Beschreibungen dieser Verbindung eine grosse Analogie derselben mit dem unlöslichen sublimierten CrCl_3 vermuten ließen, und deswegen ermittelt werden sollte, ob sich beim Molybdän ähnlich wie beim Chrom verschiedene Modifikationen des Chlorids und Übergänge desselben ineinander würden nachweisen lassen.

Das Molybdäntrichlorid ist zuerst von BERZELIUS durch Überleiten von Dämpfen von Pentachlorid über metallisches Molybdän dargestellt worden, jedoch erst von BLOMSTRAND¹ in seiner Zusammensetzung richtig erkannt worden.

Zu vorliegenden Versuchen wurde es im wesentlichen nach den Vorschriften von BLOMSTRAND sowie von LIECHTI und KEMPE² dargestellt. Regulinisches Molybdän wurde in kleine Stücke zerschlagen, in einem weiten Glasrohr auf dem Verbrennungsofen so lange im Chlorstrom erhitzt, bis das gesamte Metall im Molybdänpentachlorid verwandelt war. Die beim Beginn des Erhitzens zunächst erscheinenden geringen Mengen Molybdänoxychloride, die an ihrer ziegelroten bzw. hellgelben Farbe leicht kenntlich sind, wurden im Anfange wegsublimiert, und dann traten die braunroten Dämpfe des Pentachlorids auf die an den kalten Stellen des Rohres sich zu den schwarzbraunen Kristallnadeln verdichteten. Nach dem Erkalten wurde das Chlor aus dem Rohre durch trockene Kohlensäure und diese wiederum durch reinen Wasserstoff verdrängt. Hierbei wurde das Rohr auf etwa 250° erhitzt; die Temperatur wurde durch ein Platin-Platinrhodiumthermoelement und einem Millivoltmeter von SIEMENS festgestellt, und das Chlorid so lange hin und her sublimiert, bis es vollständig in metallisch glänzende braunrote Krusten übergegangen war. Wurden diese aus dem erkalteten Rohre entfernt, so rauchten sie stark, ein Zeichen, daß sie noch höhere Chloride des Molybdäns enthielten. Das Produkt wurde in Eiwasser eingetragen, wodurch die höheren Chloride unter Zischen

¹ *Journ. prakt. Chem.* 71, 453.

² *Lieb. Ann.* 169, 344.

sich zersetzen, dann unter Zusatz von verdünnter Salzsäure vertrieben und diese Operation so lange wiederholt, bis keine Reaktion mehr eintrat. Die abfiltrierte mit Alkohol und dann mit Äther gewaschene Verbindung zeigte vollständig das Aussehen von rotem Phosphor. Getrocknet hält sie sich einige Tage an der Luft, beginnt aber dann wieder etwas Salzsäure abzugeben und beim Eintragen in Wasser sich mit brauner Farbe teilweise zu lösen. Es scheint dies ein Anzeichen für eine eingetretene Oxydation und Bildung eines Oxychlorids zu sein. In reinem Zustande ist sie in Wasser vollständig unlöslich und auch andere Lösungsmittel, soweit dieselben nicht die Salpetersäure oder konzentrierte Schwefelsäure eine Zersetzung hervorrufen, konnten nicht gefunden werden. Nur in siedendem Nitrobenzol scheint sie sich etwas zu lösen; doch ist auch hier die Löslichkeit so gering, dass es unmöglich war, auf ihr, wie ursprünglich beabsichtigt, eine Molekulargewichtsbestimmung des Chlorids zu basieren.

Zur Analyse wurde die Substanz unter Zusatz eines Körnchens Salpeter mit Ätzkali geschmolzen und dann in einem Teile der Lösung dieser Schmelze Chlor als AgCl und in einem anderen das Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt. Es wurden hierbei aus verschiedenen Darstellungen die folgenden Resultate erhalten.

MoCl₃.

Berechnet:	Gefunden:			
Mo 47.4 %	45.8	47.5	47.0	46.2 %
Cl 52.6	51.9	51.5	51.7	52.1

III. Einwirkung von Ammoniak auf Molybdäntrichlorid.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Chloride des Molybdäns liegen eine Reihe älterer Arbeiten vor, die sich jedoch meistens mit höheren Chloriden, als das Trichlorid, beschäftigen. So untersuchte schon WOEHLER¹ das Produkt, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänpentachlorid entsteht. Eine eingehendere Untersuchung über denselben Gegenstand stammt von UHRLAUB², der verschiedene jedoch nicht gut charakterisierte Verbindungen isolierte. LIECHTI und KEMPE³ beschreiben ebenfalls hierher ge-

¹ Lieb. Ann. 105, 258.

² Pogg. Ann. 101, 605.

³ l. c.

hörende Reaktionen. In neuerer Zeit haben SMITH und LENHER¹ sowie FLECK und SMITH² versucht, durch Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylchlorid Amide der Molybdänsäure zu erhalten, jedoch ebenfalls keine eindeutigen Resultate erzielt.

Läßt man über Molybdäntrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Ammoniak streichen, so tritt eine Reaktion ein, indem die Substanz schwarz wird und Chlorammonium sich bildet. Erwärmst man vorsichtig unter fortgesetztem Durchleiten von Ammoniak, so sublimiert das Chlorammonium heraus, und steigert man die Temperatur langsam weiter, so beobachtete man, wie in bestimmten Intervallen eine neue Sublimation von Chlorammonium eine offenbar neu eintretende Reaktion anzeigt. Schliefslich hinterbleibt im Rohre eine metallische, graue, chlorfreie Molybdänstickstoffverbindung. Die Temperaturen, bei denen erneute Sublimationen von Chlorammoniumdämpfen auftreten, wurden mit Hilfe eines Thermoelementes ermittelt. Sie lagen annähernd bei 175°, 340°, 600° und 760°. Der über 760° verbleibende Körper war chlorfrei. Es wurden nun in einem elektrischen Röhrenofen von HERÄUS bei den ermittelten Temperaturen die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdäntrichlorid verfolgt und die hierbei entstehenden Produkte untersucht.

Bei 175° wurde auf diese Weise eine rotbraune Substanz erhalten, die zuerst mit Wasser, so lange sie Chlorammonium abgab, alsdann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Die bei der Analyse erhaltenen Resultate verschiedener Darstellungen der Substanz waren jedoch außerordentlich abweichend voneinander, so dass mit Bestimmtheit die Existenz einer homogenen Verbindung nicht behauptet werden kann.

Bei 340° nahm das Molybdäntrichlorid im Ammoniakstrom eine tiefschwarze Farbe an. Das Produkt wurde ebenfalls mit Wasser gewaschen, bis es kein Chlorammonium mehr abgab und dann lufttrocken analysiert. Hier gaben die Analysen von drei verschiedenen Darstellungen vollständig übereinstimmende Resultate, so dass auf die Existenz einer chemischen Verbindung geschlossen werden kann. Sie führten zu der Formel:



¹ Z. anorg. Chem. 4, 374.

² Z. anorg. Chem. 7, 351.

Berechnet:	Gefunden:		
Mo 55.4 %	55.0	54.6	54.8 %
Cl 30.7	30.9	31.2	31.0
N 12.1	11.7	11.8	11.6
H 1.7	2.1	2.0	2.2

Zur Analyse wurde die Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen und in der Auflösung der Schmelze Molybdän und Halogen bestimmt. Die Stickstoffbestimmung wurde nach KJELDAL unter Anwendung von Phenolschwefelsäure ausgeführt. Die Wasserstoffbestimmung wurde mit der Elementaranalyse bewerkstelligt.

Der Stoff ist in verdünnter Säure und Wasser unlöslich und entwickelt mit Natronkalk erhitzt Ammoniak.

Betrachtungen über die Konstitution dieser Verbindung anzustellen, erscheint müßig; immerhin möge darauf verwiesen sein, dass die erhaltene Formel die Ableitung der Verbindung von einem Chlorid Mo_2Cl_6 voraussetzt.

Erhitzt man das Molybdäntrichlorid im Ammoniakstrom auf 600° , so erhält man ein metallischgraues Produkt, das sehr geringe Mengen Chlor und wesentlich mehr Molybdän als die oben beschriebene Verbindung enthält; jedoch nach den bisher vorliegenden Untersuchungen auch noch nicht als einheitliche Substanz angesprochen werden darf. Verschiedene Darstellungen ergaben folgende Werte:

Ein Produkt enthielt 83.4 % Mo, 10.6 % N und 1.9 % Cl.

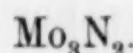
Eine zweite Darstellung ergab:

78.5 % Mo, 10.4 % N, 3.2 % Cl.

Eine dritte:

85.2 % Mo, 11.8 % N und 0.9 % Cl.

Bei 760° erhält man nun endlich ein einheitliches metallglänzendes Pulver, dessen Analyse zu der Formel führte:



Berechnet:	Gefunden:		
Mo 91.1 %	90.6	90.5	91.2 %
N 8.9	8.9	9.2	

Diese Verbindung hat bereits UHRLAUB¹ beschrieben.

¹ Journ. prakt. Chem. 101, 605.

Läßt man auf das unlösliche Molybdäntrichlorid wässriges Ammoniak einwirken, so wurden die folgenden merkwürdigen Beobachtungen gemacht. Bei Zusatz von 25 % igem Ammoniak machte sich eine bedeutende Reaktionswärme bemerkbar. Das Trichlorid nahm eine intensiv schwarze Färbung an, die beim Verbleiben des Stoffes unter der Lösung unverändert blieb. Wurde derselbe jedoch abfiltriert, so veränderte er sehr schnell seine Farbe. Dieselbe ging erst in olivengrün, dann in braun über. Diese Farbenänderung ist offenbar auf eine Luftoxydation der Substanz zurückzuführen. Die Analyse des chlorfreien Stoffes führte zu der empirischen Formel:



Berechnet:	Gefunden:		
Mo 53.9 %	53.5	52.3	53.6 %
N 7.9	7.4	7.5	7.8
H 2.2	2.3	2.5	.

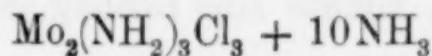
Diese Beobachtungen stimmen außerordentlich gut mit den Resultaten überein, die FLECK und SMITH¹ bei ihren Versuchen durch Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylchlorid ein $\text{MoO}_2(\text{NH}_2)_2$ zu erhalten erzielt haben. Sie beobachteten eine ganz ähnliche Farbenänderung eines zuerst erhaltenen schwarzen Stoffes, und sprechen die braune stickstoffhaltige Substanz als Molybdänylmonoamid $\text{MoO}_2<\sub{\text{NH}_2}^{\text{OH}}$ an. Die hier erhaltene Substanz, die offenbar durch Luftoxydation auf ein primär entstandenes Derivat des dreiwertigen Molybdäns sich gebildet hat, ist nach Eigenschaft und Analyse mit diesem Stoffe offenbar identisch und könnte demnach als $\text{MoO}_2<\sub{\text{NH}_2}^{\text{OH}} + \text{H}_2\text{O}$ angesprochen werden.

Kondensierte man flüssiges Ammoniak über dem unlöslichen Molybdäntrichlorid, so wurde eine Einwirkung erst nach einigen Tagen beobachtet. Die dunkelrote Färbung des Trichlorids geht in braun über. Die Reaktion wurde im Bombenrohr, in welchem das Ammoniak durch Kühlung in einem Gemische von fester Kohlensäure und Äther kondensiert wurde, ausgeführt, indem nach den Vorschriften von A. STOCK und B. HOFFMANN² für verflüssigte Gase gearbeitet wurde. Nach viertägigem Stehen wurde das Reak-

¹ l. c.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 899.

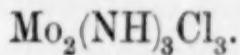
tionsprodukt aus dem Bombenohre genommen und im „Rückflusskühlerrohre“ durch Auswaschen mit verflüchtigtem Ammoniak von dem beigemengten Chlorammonium befreit. Die erhaltene braune Substanz lieferte Analysenzahlen, die auf die Formel:



stimmten.

Berechnet:	Gefunden:		
Mo 37.2 %	36.1	36.6	36.9 %
Cl 20.6	20.8	20.5	20.9
NH ₃ 42.2	42.6	42.8	

Die Substanz entwickelt an der Luft sehr stark Ammoniak, befördert man diese Entwicklung durch vorsichtiges gelindes Erwärmen, so verbleibt eine tiefschwarze Substanz, das schon oben beschriebene



In dem hier erhaltenen Stoffe dürften also die 10 Moleküle Ammoniak, ähnlich wie das Wasser, in den Salzhydraten gebunden sein, und könnte man ihn demnach als ein „Dekaammoniakat“ der schon oben beschriebenen schwarzen Verbindung ansprechen.

IV. Über unlösliches Molybdäntribromid.

Das unlösliche Molybdäntribromid wurde in ähnlicher Weise, wie das Trichlorid, erhalten, indem trockene Kohlensäure, die durch trockenes Brom mit Bromdämpfen gesättigt war, über metallisches Molybdän strich, das in einem Verbrennungsrohr gelinde erwärmt wurde. Es wurde als ein aus schwarzen verfilzten Nadeln bestehendes Sublimat erhalten und ist in Wasser vollständig unlöslich. Durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf diese Substanz konnte keine den Verbindungen des Chlorids entsprechende Stickstoffverbindung erhalten werden. Vielmehr trat hier selbst bei niedriger Temperatur ein vollständiger Übergang des Bromids in metallisches Molybdän ein.

V. Über lösliche Trihalogenide des Molybdäns.

Das Verhalten des unlöslichen Molybdäntrichlorids erinnert außerordentlich an die Eigenschaften des unlöslichen sublimierten Chromchlorids. Während es aber bei jenem gelingt, durch die

katalytische Einwirkung einiger reduzierender Substanzen, wie Chromchlorür, Zinnchlorür usw., dasselbe in Lösungen zu bringen, blieben analoge Versuche bei dem Molybdäntrichlorid vollständig ergebnislos. Weder durch Zusatz von MoCl_2 , noch durch andere Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür, konnte eine Lösung des Molybdäntrichlorids herbeigeführt werden.

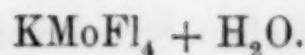
Es wurden deswegen Versuche unternommen, durch Elektroreduktion mit Hilfe einer Kathode von metallischem Molybdän eine Suspension von Molybdäntrichlorid in verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen, als eine ganz ähnliche Versuchsanordnung von A. CHILESOTTI¹ veröffentlicht wurde. Dieser erhielt durch Elektroreduktion einer Salzsäurelösung von Molybdänsäure eine rotgefärbte Flüssigkeit, die unzweifelhaft ein lösliches Molybdäntrichlorid enthielt. Wenn es ihm auch nicht gelang, das lösliche Chlorid selbst aus dieser Lösung zu isolieren, so erhielt er doch durch Zusatz von Alkalichloriden eine Reihe sehr schön charakterisierter Doppelverbindungen desselben, die in ihrer Zusammensetzung den Chromchloriddoppel-salzen ganz entsprachen. CHILESOTTI untersuchte die Salze K_3MoCl_6 , $\text{Rb}_2\text{MoCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{MoCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Angaben von CHILESOTTI wurden etwas modifiziert, indem in einem Becherglas als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von 20 g MoO_3 in 150 ccm Salzsäure 1:142 und 200 ccm Wasser eingefüllt wurde. Die Molybdänsäurelösung war aus Molybdänsäuredihydrat dargestellt, das sich wesentlich leichter in der Säure löste als Molybdänsäureanhydrid. Den Boden des Becherglases bedeckte eine dünne Quecksilberschicht als Kathode, in die ein Platindraht eintauchte. Als Anode diente eine Kohlenelektrode, die in eine mit 15 % iger Salzsäure gefüllte Tonzelle taucht. Während der Elektrolyse wurde durch die Kathodenflüssigkeit ein Kohlensäurestrom geleitet. Es wurde eine Stromstärke von 0.6 bis 0.8 Ampère angewandt. Nach mehrstündiger Elektrolyse trat die purpurrote von CHILESOTTI beschriebene Färbung der Lösung ein und es wurde das Kaliumsalz K_3MoCl_6 leicht nach seinen Angaben erhalten. Versetzte man die salzaure, reduzierte Lösung mit Alkalifluoriden, so erhielt man sofort sehr schön kristallisierte schwer lösliche Doppelfluoride des dreiwertigen Molybdäns.

Bei Zusatz von Kaliumfluorid fällt ein fein kristallinischer hell-violetter Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig kaltem

¹ Atti R. Accad. de Lincei Roma 12, 22. 67.

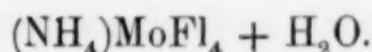
Wasser ausgewaschen wurde. Die Analyse der lufttrockenen Substanz führte zu der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
K 17.0 %	17.5 17.7 %
Mo 41.9	42.6 43.0

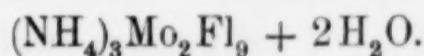
Die Substanz ist in Wasser beinahe unlöslich, erleidet aber bei längerem Stehen oder schnell beim Erhitzen Hydrolyse, indem ein schwarzer Niederschlag, wahrscheinlich Mo_2O_3 , sich bildet. Die über dem Niederschlag stehende wässrige Lösung ist schwach bräunlich gefärbt.

Setzt man zu der reduzierten Salzsäurelösung Ammoniumfluorid, so fällt ein dem Kaliumsalze ähnlicher violetter Niederschlag aus, der jedoch etwas leichter löslich, wie das Kaliumsalz, ebenfalls unter Wasser hydrolysiert wird. Die Analyse der Verbindung führte zu der dem Kaliumsalze ganz analogen Formel:



Berechnet:	Gefunden:
NH_4 8.7 %	9.2 9.0 %
Mo 46.2	46.2 46.5

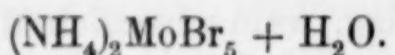
Das Filtrat dieses Niederschlages ist noch intensiv violett gefärbt und liefert bei längerem Stehen über Schwefelsäure grosse blauviolette Kristallblätter einer zweiten Verbindung



Berechnet:	Gefunden:
NH_4 11.9 %	12.2 12.6 %
Mo 42.4	42.4 42.5

Auch dieses Salz ist in wässriger Lösung stark hydrolysiert. Das dieser Verbindung analoge Natriumsalz wurde in analysenreinem Zustande bisher noch nicht erhalten. Zwar fiel bei Zusatz einer heißen Lösung von Natriumfluorid zu der reduzierten Molybdänlösung ein schwer löslicher violetter Niederschlag aus, doch war derselbe immer mit überschüssigem Natriumfluorid gemengt und konnte bei der leichten Hydrolysierbarkeit der Verbindung nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Statt der Salzsäurelösung wurde eine Lösung von 37 g Molybdänsäuredihydrat in 240 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure durch einen elektrischen Strom von 0.6 bis 0.8 Ampère in derselben Weise, wie die Salzsäurelösung, reduziert. Die erhaltene braunrote Lösung ergab unter Zusatz von Bromammonium eingedampft schwarzrote schön ausgebildete rhombische Kristalle, die mit blutroter sehr intensiver Farbe in Wasser leicht löslich waren. Die Analyse führte zu einer Formel, die der des von CHILISOTTI beschriebenen Chlorids ganz entsprach.



Berechnet:	Gefunden:		
Nn	6.5 %	6.3	6.6 %
Mo	17.5	17.3	17.2
Br	72.7	72.7	72.4 73.5
HH ₄	3.3	3.5	

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 11. Juli 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1905.

Die Oxyde des Palladiums.

Von

LOTHAR WÖHLER und JAMES KÖNIG.

Um für die Oxydation des Palladiummetalls die geeignete Oxydationstemperatur zu erkunden, analog den Untersuchungen des einen von uns am Platin,¹ war Kenntnis der Zersetzungsspannung seiner Oxyde im besonderen, ihrer Eigenschaften im allgemeinen Voraussetzung. Erleichtert wurde diese Arbeit durch die Erfahrungen an den Platinoxiden,² denen die Palladiumoxyde in ihren Eigenschaften im allgemeinen sehr ähnlich, allerdings auch in einigen recht unähnlich sind.

In erster Linie zeigt ein Vergleich der Oxyde beider Metalle eine grosse Übereinstimmung in dem Verhalten des hydratischen Wassers. Auch die Palladiumoxyde halten das Wasser sehr fest gebunden und geben es bei hohen Temperaturen nur unter teilweisem Zerfall ab. So hatte beispielsweise nach 5 Stunden ein Palladiumoxydul bei 600° noch über 1% Wasser und hatte schon 1% Sauerstoff verloren. Wasserfrei mit theoretischem Sauerstoffgehalt sind die Palladiumoxyde wie die des Platins aus den Hydraten direkt nicht herstellbar.

Eine weitere Ähnlichkeit weisen sie in der geringen Basizität, bzw. der umgekehrt proportionalen Azidität auf. Die Basizität der Palladiumoxyde ist etwas stärker als die der Platinoxide, ihre Azidität dementsprechend noch geringer als beim Platin; Salze einer Palladiumsäure analog denen der Platinsäure sind in reinem Zustand nicht bekannt. Natronhaltiges Oxyd allerdings, und besonders Dioxyd, sind leider nur zu leicht zu erhalten.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903), 3476.

² L. WÖHLER, Z. anorg. Chem. **40** (1904), 423.

Durch kochende Natronlauge wurde einmal ein Dioxyd mit 16 % Alkali gefällt. Ein Palladiumdioxyd mit theoretischem Sauerstoffgehalt erhält man zum Unterschied vom negativeren Platindioxyd unschwer nur bei Gegenwart von Alkali, weil hierbei die Energie der Salzbildung das sonst wenig beständige Dioxyd stabilisiert.

Auch die bei den Platinoxyden beobachteten Löslichkeitsunterschiede von feuchtem und getrocknetem Hydrat treten, wenn auch in schwächerem Mafse, bei den Oxyden des Palladiums auf.

Es finden sich in den Handbüchern folgende Palladiumsauerstoffverbindungen verzeichnet: PdO_2 , Pd_5O_6 , PdO und Pd_2O . Auch hier sind, wie bei den Oxyden des Platins, die Angaben dürftig. Insbesondere ist vom Dioxyd wenig mehr als seine Existenz bekannt geworden. Die vorliegenden Angaben erwiesen sich verbesserungs- und ergänzungsbedürftig, insbesondere durch zahlenmäßige Belege. Die wenigen angeführten Analysen, auch noch die einer jüngsten Veröffentlichung über Palladiumdioxyd,¹ sind insofern ungenau, als der Wassergehalt und das verunreinigende Alkali gar nicht oder nicht genügend berücksichtigt, der Sauerstoff immer nur aus der Differenz berechnet, nie direkt bestimmt wurde. Dieses Versehen führte in Verbindung mit einer unrationellen Berechnungsweise und der mangelnden Prüfung auf Einheitlichkeit bei den Platinoxyden, wie der eine von uns früher gezeigt hat, sogar zur Annahme verschiedener Oxyde, die sich als nicht existenzberechtigt erwiesen, und verschuldeten auch, wie noch gezeigt werden soll, die irrtümliche Annahme eines Suboxyds des Palladiums Pd_2O und einer Verbindung Pd_5O_6 .

Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurde die Analyse, wie bei den Platinoxyden,² so ausgeführt, dass durch Glühen der Palladiumsauerstoffverbindung in luftfreier Kohlensäure der Sauerstoff ausgetrieben, im SCHIFFSchen Apparat aufgefangen, gemessen und jeweils mit Pyrogallol behandelt wurde. Der nicht absorbierte geringe Stickstoffrückstand, um ein Fünftel vermehrt, wird vom Gesamtvolum in Abzug gebracht. Da das metallische Palladium leicht etwas Sauerstoff zurückhält, insbesondere bei Gegenwart von Alkali, wurde es noch im Wasserstoff reduziert. Wegen der intensiven Absorption des Wasserstoffes durch das Palladiummetall muss er dann wieder durch Kohlensäure verdrängt werden, um Wasserbildung an der Luft zu

¹ *Atti d. R. Accad. dei Lincei* [5] 13 (1904), 391.

² *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 435.

verhüten. Dieser letztere, durch Gewicht bestimmte Sauerstoff wurde zum volumetrisch gefundenen addiert. Das geglühte, schwammartig graue bis metallische Palladium wurde mit verdünnter Schwefelsäure, wenn nötig, von Alkali befreit und das gereinigte Metall zurückgewogen. Der Wassergehalt der Oxyde wurde, wenn eine direkte Bestimmung überflüssig erschien, indirekt aus dem Glühverlust in Kohlensäure bestimmt, als Differenz vom Gesamtglühverlust und dem gefundenen Sauerstoff. Erschien eine genaue Bestimmung des Wassers von Interesse, so wurde sie durch Glühen der Substanz in Luft und Wägung des Wassers im vorgelegten Chlорcalciumrohr ausgeführt.

Die Berechnung der Analyse wurde so durchgeführt, daß der Sauerstoffgehalt auf die Summe von reinem Palladiummetallrückstand und Sauerstoff, also auf trockenes Oxyd, der Wasser- wie der Alkaligehalt auf angewandte Substanz bezogen wurde. Bei der Angabe des Alkalis ist zu berücksichtigen, daß es nur größtenteils als Karbonat, wenig als Hydrat aus dem geglühten Palladium mit Säure ausgezogen wird, und daher die Zahlen für dasselbe nur entsprechenden Wert haben, sie sind kurzweg als „Alkali“ angegeben.

Es sollen zunächst die Untersuchungen am Palladiumdioxydhydrat $PdO_2 \cdot xH_2O$ folgen: die Nachprüfung der verschiedenen Darstellungsmethoden, sodann der Wassergehalt und in Beziehung damit stehend die Färbung und die Dissoziation des Dioxyds, ebenfalls in enger Beziehung zum Wassergehalt die Löslichkeit des Dioxyds und endlich die chemischen Eigenschaften, die Oxydationswirkungen gegen organische Säuren und Hydroperoxyd. Im zweiten Abschnitt soll die Berechtigung des sogenannten Pd_5O_6 geprüft werden, der Dritte dem Oxydul PdO gewidmet sein, und hier werden wir in ähnlicher Reihenfolge wie beim Dioxyd Darstellung, Wassergehalt und Farbe, Dissoziation, Löslichkeit sowie Oxydationswirkungen beschreiben. Den Besluß der Oxyde macht das sogenannte Suboxyd Pd_2O . Die Versuche über die Oxydation des Palladiums, für welche die hier zu berichtenden Versuche die notwendige Vorarbeit bildeten, sowie diejenigen zur Bestimmung der Dissoziationsspannung des Palladiumoxyduls als des allein in Betracht kommenden Oxydationsproduktes von Palladium, hat der eine von uns bereits in der diesjährigen Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft vorgetragen. Sie gelangen daher in der Zeitschrift für Elektrochemie zur Veröffentlichung.

I. Palladiumdioxyd PdO_2 , und seine Hydrate.

Das Palladiumdioxyd wurde zum erstenmal von BERZELIUS¹ aus Kaliumpalladiumchlorid $2KCl \cdot PdCl_4$, mit Alkali oder Soda dargestellt. Seine Zusammensetzung schliesst er aus der Analyse des Chlorids. FR. WÖHLER² gewann elektrolytisch aus Palladiumnitrat einen anodischen Überzug von Dioxyd, ohne es zu isolieren, und identifizierte es nur durch das Verhalten gegen Salzsäure — Chlorentwickelung. — Der ABBÉ MAILFERT³ stellte das Palladiumdioxyd durch Einwirkung von Ozon auf Palladiumsalzlösungen dar. Er will es erstmals rein erhalten haben, ohne indessen analytische Belege dafür zu geben. LEIDIE und QUENESSEN⁴ glauben ebenfalls Dioxyd erhalten zu haben, indem sie Palladiummetall mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel schmolzen. Da sie jedoch das Schmelzprodukt mit Salzsäure neutralisierten und bei Gegenwart von Chlorkalium mit etwas Salpetersäure eindampften, musste sich durch das entstandene Chlor ein Kaliumpalladiumchlorid bilden, das sie auf Dioxydbildung irrtümlich schließen ließ. In neuester Zeit hat BELLUCCI⁵ den Weg eingeschlagen, der von FREMY und von L. WÖHLER⁶ für die Darstellung von Platindioxyd benutzt wurde. Aus einer Lösung von Kaliumpalladiumchlorid in Kalilauge stellte BELLUCCI durch Neutralisation mit Essigsäure Palladiumdioxydhydrat dar, und stimmende Analysen scheinen dieses Forschers Annahme, reines Dioxyd zum ersten Male erhalten zu haben, zu bestätigen. Die Annahme erwies sich als unrichtig. BELLUCCI hat den Wassergehalt seiner Substanz durch den Gewichtsverlust bei 180—200° bestimmt, in der Annahme, dass das Wasser hierbei völlig zu entfernen ist, den Glühverlust dieser anscheinend trockenen Substanz aber als Sauerstoff angesehen in der weiteren Annahme, dass zuvor der Sauerstoffgehalt intakt geblieben war. Auch hat BELLUCCI, wie frühere Forscher, den Sauerstoffgehalt auf die angewandte wasserhaltige Substanz berechnet, so dass eine fast stets vorhandene und unwesentliche Differenz im Wassergehalt den in Betracht kommenden

¹ *Pogg. Ann.* **13** (1813), 454 u. 462.

² *Lieb. Ann.* **146** (1868), 375; s. auch SCHUCHT, *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **1880**, 221.

³ *Compt. rend.* **94** (1882), 860 u. 1186.

⁴ *Bull. soc. chim. Paris* **27** (1902), 179.

⁵ *Atti d. R. Accad. d. Lincei* [5] **13** (1904), 391.

⁶ *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 423.

Sauerstoffgehalt beeinflusst. Es soll gezeigt werden, dass das Wasser unter solchen Umständen nur unvollkommen abgegeben wird, der Sauerstoff aber schon wesentlich vermindert ist. Nur zufällig kann daher Sauerstoff- und Wassergehalt von BELLUCCIS Substanz der Formel $PdO_2 \cdot 2H_2O$ entsprechen, indem der beim Trocknen entwichene Sauerstoff und das zurückbleibende Wasser sich ausgleichen.

a) Darstellung.¹

1. Nach BERZELIUS wurde Kaliumpalladiumchlorid K_2PdCl_6 mit kalter Soda- oder Alkalilösung in geringem Überschuss versetzt, das Doppelsalz geht in Lösung und ein brauner Niederschlag fällt alsbald aus. Beim Auswaschen mit heißem Wasser wird er schwarz. Er wurde kalt gewaschen und über Schwefelsäure bis zur Pulverisierbarkeit getrocknet.

Gefunden:	Sauerstoff	Alkali	Wasser
Versuch 1.	23.33	7.5	10.9 %
Versuch 2.	21.92	9.4	19.7
Berechnet für $PdO_2 \cdot H_2O$	23.1	—	11.5
" " $PdO_2 \cdot 2H_2O$	23.1	—	20.6

Demnach ist seine Formel PdO_2 mit 1 oder 2 Molekülen Wasser, je nach der Dauer des Trocknens. Dabei ist indessen zu bemerken, dass der theoretische oder doch annähernd theoretische Sauerstoffgehalt dem vorhandenen Alkali zu danken ist, wie das bereits einleitend bemerkt wurde. Das Alkali ist leicht durch kalte $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure zu entfernen, es tritt aber auch zugleich dabei ein teilweiser Zerfall des Dioxyds ein — in einem Falle verminderte sich der Sauerstoff dabei von 23.33 auf 19.37 % —. Das alkalihaltige Präparat ist schwarzbraun, die Farbe des Palladats, die nach der Behandlung mit Schwefelsäure in schwarz, der Farbe des Dioxyhydrats, übergeht.

2. Um alkalifreies Palladiumdioxyd zu erhalten, wurde es nach MAILFERT durch kalte Einwirkung von Ozon auf Chlorür (1:100) hergestellt; doch wie zu erwarten war, mit ungenügendem Sauerstoffgehalt (Versuch 3). Nur ausnahmsweise erhielten wir ein Produkt von theoretischem Gehalt, das dann besonders viel Wasser besaß (Versuch 4). Aus stark sauren Lösungen fällt Ozon nichts. Auch stark alkalische Lösungen bleiben unverändert (Versuch 5), ihr Niederschlag besteht aus alkalihaltigem

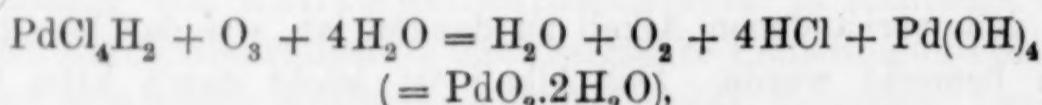
¹ Von den ausgeführten quantitativen Versuchen sind hier wie im folgenden jeweils nur wenige Beispiele ohne Auswahl angeführt. Sie finden sich vollständig in der Dissertation von J. KÖNIG, Karlsruhe, techn. Hochschule, 1905.

Oxydul. Schwach alkalische Lösungen dagegen lassen das schwarze Dioxyd fallen, indem sie im Verlaufe der Reaktion sauer werden (Versuch 6).

Gefunden:	Sauerstoff	Wasser
Versuch 3.	17.93	20.62 %
" 4.	23.35	24.61
" 5.	13.07	15.75
" 6.	19.90	24.46

Da die Produkte aus Palladiumchlorür mehrfach Spuren basischen Salzes enthielten, chlorhaltig waren, so wurde die Fällung mit Palladiumnitrat versucht. Ohne Vorteile zeigt es den Nachteil, in der erforderlichen neutralen Lösung leicht etwas Oxydhydrat durch Hydrolyse abzuscheiden. Doch sind die Produkte salpetersäurefrei, enthalten also kein basisches Nitrat. Eine schwefelsaure Palladiumsulfatlösung gibt, wie allgemein die Sulfate, leichter basisches Salz als Nitrat und eine in gleicher Weise mit Ozon behandelte Lösung gab eine Fällung mit nur 13.6 % Sauerstoff, die also Oxydul war, aber viel Schwefelsäure enthielt.

Die Reaktion der Fällung durch Ozon verläuft vielleicht nach der Gleichung:



so dass das Chlorür der Oxydation unterliegt, und hierauf erst durch Hydrolyse das Dioxydhydrat ausfällt. Dem entspricht es, dass sowohl in mehr als eben saurer Lösung kaum Fällung eintritt — die Hydrolyse wird verhindert — als auch in alkalischer Lösung primär nur Oxydul fällt, das bei Oxydation durch Ozon, wie der Versuch zeigte, nicht verändert wird (Versuch 5).

3. Da ein Dioxyd mit theoretischem Sauerstoffgehalt bei Gegenwart von Alkali beständiger erscheint, so lag es nahe, durch Schmelzen von Palladiumschwamm mit Natriumperoxyd nach LEIDIE und QUENESSEN¹ zu Dioxyd zu gelangen. Leider haben die französischen Forscher das Produkt nicht isoliert. Sie führten ihre Schmelzen im Nickeltiegel aus, so dass das Produkt mit dem schwierig entfernbaren Nickel verunreinigt wird. Im Silbertiegel zu schmelzen ist aus gleichem Grunde unratsam. Versuche im Porzellantiegel sind durch Bildung verunreinigenden Silikats ausge-

¹ Bull. soc. chim. Paris 27 (1902), 179.

schlossen. So wurde die Natriumperoxydschmelze auf einem Blech von Palladiummetall ausgeführt, das Produkt war aber Palladiumoxydul, nicht Dioxyd.

0.5 g Schwamm aus Palladosaminchlorid nach WILM¹ oder aus Ammoniumpalladiumchlorid durch Glühen erhalten, wurden mit der ca. 5 fachen Menge Natriumperoxyd bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, die erkaltete leberbraune Masse gab mit Wasser eine nur noch schwach gelb gefärbte Lösung und einen rehbraunen Rückstand mit 9 % Sauerstoff, entsprechend 70 % Oxydul. Bei einem zweiten Versuch wurde stärker erhitzt, so dass die Schmelze in Fluss kam. Der im Wasser unlösliche Rückstand war dunkelbraungelb und entsprach 90 % Oxydul (Versuch 7). Eine dritte Schmelze wurde $\frac{1}{2}$ Stunde im Fluss erhalten, nach dem Erkalten wiederum mit frischem Natriumperoxyd überschichtet und nochmals geschmolzen. Der Rückstand hatte nun eine umbraubrune Farbe und bestand aus reinem Oxydulhydrat (Vers. 8), merkwürdigerweise nur mit Spuren Alkali verunreinigt.

Gefunden:	Sauerstoff	Wasser	Alkali
Versuch 7.	12.02	15.5	0.66 %
" 8.	12.91	11.26	0.64
Berechnet für $PdO \cdot H_2O$	13.14	11.58	—

4. Wurde aus dem Doppelchlorid mit Natron oder Soda nur alkalihaltiges Produkt theoretischen Sauerstoffgehaltes gewonnen, so war das mit Ozon aus Chlorür erhaltene Präparat mit nahezu theoretischem Sauerstoff — in einem Fall auch vollem Gehalt — chlorhaltig durch basisches Oxychlorid, und während dieses sich überhaupt nicht reinigen ließ, gestatteten jene alkalihaltigen Präparate es nur mit Hilfe von Säure auf Kosten eines Teiles ihres Sauerstoffes. Beide Verunreinigungen mussten sich vermeiden lassen durch anodische elektrolytische Oxydation von Palladiumnitrat in nahezu neutraler Lösung, wenn als kathodischer Depolarisator Salpetersäure angewandt wurde. Zunächst wurde jedoch zur Orientierung der Versuch von FR. WÖHLER² wiederholt.

In einem Becherglas mit Thondiaphragma wurde als Elektrolyt Kaliumbichromatlösung Kali ($\frac{1}{3}$ n.) mit 0.6 Amp. elektrolysiert. Negative Elektrode war ein Platindraht, Anode bildete ein Bündel von 6 Palladiumblechstreifen von $60 \times 4 \times 0.1$ mm. Schon nach kurzer Zeit trat vollständige Schwärzung des Palladiumblechs ein, und auf dem Boden des Gefäßes setzte sich ein schwarzes Pulver ab. Nach 16 Stunden waren die Palladiumelektroden vollständig aufgezehrt. Der Niederschlag hatte 17.44 % Sauerstoff (theoretisch 23.10 %), enthielt jedoch mechanisch abgelöste Metallpartikelchen der Palladiumelektrode. Durch Herauslösung des Metalles mit warmer $\frac{1}{3}$ n. Salpetersäure — gekocht

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **15** (1882), 2225.

² Lieb. Ann. **146** (1868), 375.

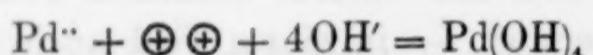
darf Dioxyd nicht werden — erhöhte sich der Gehalt an Sauerstoff auf 18.66 % war also weit davon entfernt, reines Dioxyd zu sein.

Es wurde darauf die Palladianode durch ein Bündel dünner Platindrähte ersetzt, anodischer Elektrolyt war Palladiumnitratlösung. Als Kathodenflüssigkeit diente konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.4). Die Nitratlösung darf, anders wie z. B. bei der elektrolytischen Fällung von Bleidioxyd aus Nitrat, nur eben sauer sein.

Man löst 1 g Palladium in konzentrierter Salpetersäure unter Vermeidung grossen Überschusses und verdünnt zu 100 ccm — Stromstärke 1.6 Amp., Elektrodenspannung 2.3 Volt —. Um Erwärmung zu verhüten, wodurch das gebildete Dioxyd sich leichter zu Oxydul zersetzt, wurde von außen mit Eiswasser gekühlt und von Zeit zu Zeit Eis in die Nitratlösung gegeben. Die Palladiumlösung wird dunkel und setzt einen schwarzbraunen Niederschlag ab. Nach ca. 1—2 Stunden ist sie fast ganz zersetzt. Der Niederschlag wird kalt ausgewaschen und — wie das Dioxyd stets — über Schwefelsäure getrocknet.

Die Produkte enthielten 19—22 % Sauerstoff, einmal auch die theoretische Menge von 23.33 %, und wiederum war bei dieser letzten Substanz der Wassergehalt besonders hoch, entsprach etwa 5 Mol. H₂O. Die Substanzen waren salpetersäurefrei.

Die Reaktion:



verläuft natürlich an der Anode. Doch bleibt dieselbe während des Vorganges auffallend blank, und nur wenn sie aufgerauht war, setzte sich etwas Niederschlag darauf ab. War dabei auch nicht das erhoffte Palladiumdioxyd mit theoretischem Sauerstoffgehalt stets zu erhalten, weil das primär entstehende zweifellos reine Präparat auch bei 0° in wässriger Lösung unter deutlich wahrnehmbarer Sauerstoffentwicklung sich zu einem kleinen Teil zersetzt, so war doch wenigstens ein Produkt hohen Sauerstoffgehaltes zu bekommen, das zum Unterschied von anders erhaltenen Präparaten frei von Verunreinigungen war. Zudem verdient diese Methode durch ihren geringen Zeit- und Arbeitsaufwand Vorzug.

b) Wassergehalt, Färbung und Dissoziation.

Die Farbe des aus Kaliumpalladiumchlorid entstehenden Dioxyds ist bei der Fällung hellbraun, geht aber schon in der Kälte in dunkelbraun über. Beim Kochen oder Behandeln mit Säuren entsteht durch Entfernung des Alkalis ein nahezu schwarzes Produkt, das

Dioxydhydrat. Der Wassergehalt der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Dioxyde entspricht, im Vakuum getrocknet bis zur Zerreibbarkeit, mit etwa 20% Wasser fast durchgehends annähernd der Formel $PdO_2 \cdot 2H_2O$, doch ergaben sich auch Wassergehalte herunter bis zu einem Molekül, d. h. 11% H_2O , und hinauf bis zu 3 Molekülen mit 28%, zweimal sogar solche mit 5 Molekülen Wasser = 40%.

Die Tension des Hydratwassers ist bis zum letzten Molekül sehr gross, so dass es im Vakuum bei andauerndem Trocknen schon bei gewöhnlicher Temperatur fortgeht. Dabei wurde beobachtet, dass mit der Abnahme des Wassergehaltes bei den sauerstoffreichsten Produkten der Sauerstoff sich etwas vermindert.

Es kann der leichte Zerfall eines Teiles Dioxydhydrat vielleicht so gedeutet werden, dass diese Dissoziation von Dioxyd zu Oxydul bei Produkten mit viel Hydratwasser freiwillig vor sich geht, d. h., dass die Abgabe der höheren Wassermengen, die ein Teil des Niederschlages besitzt, exoenergetisch verläuft und dass ein wasserärmeres Dioxyd sich auf einem niedrigeren Potential befindet als wasserreicheres. Damit stimmt überein, was bereits an den Platinoxyden¹ eingehend erörtert war und bei der Löslichkeit der Palladiumoxyde ergänzt werden soll, dass die bei der Darstellung frisch ausgefallenen wasserreichsten Oxydhydrate schon in der Mutterlauge allmählich an Salzbildungsfähigkeit einbüßen, deren Zusammenhang mit dem Wassergehalt sehr deutlich ist.

Ein Beweis dafür, dass die Bindung der höheren Moleküle Wasser beim Palladiumdioxydhydrat endothermisch ist, ist vielleicht in einer interessanten Erscheinung zu erblicken, die bei der Zersetzung des wasserreichen Dioxydhydrates zu beobachten ist, und seine Analyse nur bei äußerster Vorsicht ermöglicht. Erwärmst man es nicht sehr langsam, vorsichtig und allmählich mit kleiner Flamme auf wenig mehr als 120°, so erfolgt plötzlich unter schwachem deutlichen Erglühen der ganzen Masse eine explosive Wasserdampfbildung, die selbst zum Heraustreiben der Rohrstöpsel sich verstärken kann, und gleichzeitig wird eine Sauerstoffentwicklung im Eudiometer sichtbar. Die Substanz wird dabei regelmäßig aus dem Schiffchen herausgeschleudert. Ein Spratzen der Substanz innerhalb des Schiffchens ist auch bei der vorsichtigsten Behandlung nicht zu vermeiden. Die weitere Zersetzung des wasser-

¹ L. WÖHLER, I. c.

arm gewordenen Dioxyds bis zum Oxydul und darüber hinaus erfolgt dann ruhig und ohne Schwierigkeiten. Die explosionsartige Abgabe von Wasser am Palladiumdioxyd wurde auch schon von BERZELIUS¹ beobachtet.

Die Zersetzung des Palladiumdioxyds erfolgt, wie schon erwähnt, in wässriger Lösung auch bei Zimmertemperatur, und der Verlust an Sauerstoff kann mit zunehmender Dauer des Versuches beträchtlich werden. Ein Dioxyd, das 21.05 % Sauerstoff hatte, zeigte nach 8 tägigem Stehen in der schwach salpetersauren Lösung nur noch 15.20 % Sauerstoff.

Beim Kochen mit Wasser wird das frisch gefällte Oxyd schnell zu Palladiumoxydul zersetzt. Hier wird ein geringer Partialdruck des Sauerstoffes durch das Kochen des Wassers stationär erhalten, der unterhalb des Gleichgewichtsdruckes bei 100° liegt.

Getrocknetes Dioxyd zersetzt sich an der Luft begreiflicherweise weniger weitgehend, weil die Tension seines Sauerstoffes nicht den Partialdruck des atmosphärischen erreicht. Durch den anfangs mit entweichenden Wasserdampf kann dieser allerdings vermindert und dann unter Umständen auch erreicht werden. Geringe Zersetzung tritt dadurch ein.

Versuch 9: Ein Produkt mit 22.50 % Sauerstoff und 24.85 % Wasser hatte nach dem Erhitzen an der Luft auf 105° bis zum konstanten Gewicht nach 24 Stunden noch 19.17 % O₂ und 14.77 % H₂O, nach 24 Stunden bei 165° nur noch 14.80 % O₂ und 13.60 % H₂O, hatte also nur 1 % H₂O abgegeben, aber schon ca. 4 % Sauerstoff verloren, so dass die Überschreitung des Gleichgewichtsdruckes bei dieser Temperatur deutlich ist. Bei 205° geht der Prozess natürlich viel schneller und nach 12 Stunden hatte das Produkt sich vollständig zu Oxydul zersetzt, es besaß nur noch 13.44 % Sauerstoff und 11.03 % Wasser.

Dementsprechend bleibt der Sauerstoff des Dioxyds erhalten, wenn man den Partialdruck des Hydratwassers beim Trocknen durch einen raschen Strom getrockneten Sauerstoffs vermindert. Vollständig ist der Sauerstoffverlust zwar auch dann nicht ausgeschlossen, weil bei Entwicklung von Wasserdampf lokal der Sauerstoffdruck für einen Augenblick vermindert und dadurch Dissoziation ermöglicht wird. Übersteigt die Temperatur 200°, so zerfällt auch in Sauerstoff das Dioxyd zu Oxydul.

Versuch 10. Ein Präparat mit 19.49 % Sauerstoff und 22.80 % Wasser zeigte in Sauerstoff nach 15 Stunden bei 210° nur noch 13.12 % Sauerstoff und 5.66 % Wasser.

¹ Pogg. Ann. 13 (1828), 454.

Bei Gegenwart von Alkali ist die Zersetzung des Palladiumdioxyds langsamer.

Versuch 11. Unter völlig gleichen Verhältnissen wie im Versuch 10 wurde ein Dioxyd mit 23.20 % Sauerstoff, 19.20 % Wasser, jedoch mit 7.14 % Alkali nur bis zu 14.71 % Sauerstoff zersetzt, hatte aber merkwürdigerweise sein Wasser ganz verloren.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass bei der Oxydation des Palladiums in Sauerstoff, die oberhalb 800° erfolgt, kein Dioxyd entstehen kann, so dass es für die Deutung des Oxydationsproduktes nicht in Betracht kommt.

c) Löslichkeit.

Über die Löslichkeit des Palladiumdioxyds ist bisher nur festgestellt worden von BERZELIUS¹, dass es sich selbst feucht nur träge in Säuren löst, mit Salzsäure aber Chlor entwickelt. Dazu ist zu ergänzen, dass die Palladiumoxyde, wie die Platinoxyde, merkliche Unterschiede in ihrer Löslichkeit gegen Säuren und Basen im frisch gefällten und gealterten Zustand zeigen. Entsprechend der bei den Platinoxyden von L. WÖHLER² gegebenen Deutung dieser Alterserscheinungen war vorauszusehen, dass das im Vergleich zu Platindioxyd basischere, weniger saure Palladiumdioxyd diese Erscheinung des „Alterns“ stärker zeigen wird gegen Alkali als Platindioxyd, weniger drastisch aber gegenüber Säuren, weil der freiwillige Energieverlust durch Oberflächenverringerung infolge Alterns sich bei der Salzbildung des basischeren Palladiumdioxyds weniger gegenüber Säuren als gegenüber Basen bemerkbar machen muss.

So löst die Salpetersäure ($1^{\text{o}}/\text{l}$ n.) selbst das exsikkatortrockene Präparat noch in der Kälte auf, Schwefelsäure ($2^{\text{o}}/\text{l}$ n.) wenigstens beim Erwärmen. Platindioxyd war ceteris paribus völlig unlöslich. Erst nach dem Trocknen bei 90° ist eine wesentliche Löslichkeitsverminderung des Palladiumdioxyds gegenüber den konzentrierten Säuren wahrnehmbar. Verdünnte Schwefelsäure löst das frisch gefällte Präparat auf, getrocknetes gar nicht mehr, erst beim Erwärmen unter Sauerstoffentwickelung. Die Salzbildung mit Salzsäure steht infolge Komplexbildung beim Platin, wie beim Palladium, außerhalb eines direkten Vergleiches.

In verdünnter Natronlauge ist frisch gefälltes Palladium-

¹ l. c.

² Z. anorg. Chem., l. c.

dioxyd unlöslich, zum Unterschied vom leicht löslichen, weil saureren Platindioxyd, während es doch, ähnlich dem basischeren Platinoxydul, mit überschüssigem Alkali nicht ausfällt. Einmal ausgefallen, ist es erst in konzentrierter Kalilauge ($10/1$ n.) wieder löslich, war es aber im Vakuum getrocknet, auch in dieser nicht mehr. Beim Dioxyd lassen sich die Unterschiede im Wassergehalt nicht so scharf demonstrieren wie beim Oxydul, da Dioxyd ohne völligen Zerfall zu Oxydul nicht mit weniger als rund 10% Wasser erhalten werden kann und schon beim Erwärmen unter Wasser in Sauerstoff und Palladiumoxydul dissoziiert.

d) Oxydationswirkungen des Dioxyds.

Das Palladiumdioxyd ist eine deutlich exotherme Verbindung — nach THOMSEN¹ ist $(Pd, O_2 \cdot H_2O) = 30430$ Cal. Dennoch ist es, wie das Platindioxyd, infolge der leichten Abspaltbarkeit von atomistischem Sauerstoff ein besseres Oxydationsmittel als molekularer Sauerstoff gegen manche Reduktionsmittel. So reduziert Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur das Dioxyd unter Erglühen. Organische Säuren werden beim anhaltenden Kochen oxydiert, und zwar Essigsäure langsamer als Oxalsäure, weil Oxalsäure infolge Komplexbildung — $H_2Pd(COO)_2$ — das frisch gefallte Dioxyd leicht, selbst das bei 90° getrocknete noch zunächst zur klaren gelben Flüssigkeit löst und erst beim Kochen unter Metallspiegelbildung reduziert. Essigsäure reduziert ebenfalls bis zu Metall.

Hydroperoxydlösung reduziert Dioxydhydrat sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung. In alkalischer Lösung geht die Einwirkung bis zum Oxydul, in saurer dagegen darüber hinaus, wie das beim Oxydul beschrieben werden soll. Bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Platindioxyd war eine Reduktion kaum wahrzunehmen gewesen, während diejenige auf Platinoxydul in lebhafter Reaktion bis zum Metall führte. Diese merkwürdigen umgekehrten Verhältnisse bei den Palladiumoxyden gegenüber denjenigen der Platinoxyde sind in den besonderen beim Palladiumoxydul abgehandelten energetischen Umständen begründet. Die Reaktion verläuft, wie allgemein die Zersetzung des Hydroperoxyds in alkalischer Lösung schneller als in saurer. Die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Palladiumdioxyd ist heftiger als die auf Palladiumoxydul.

¹ Thermochem. Unters. III, Leipzig, S. 429.

² M. VÈZES, Bull. soc. chim. [3] 21, 172.

500 ccm 3 %iges H_2O_2 — aus reinem 30 %igem verdünnt, mit 6 ccm Schwefelsäure ($\frac{2}{1}$ n.) angesäuert — ließen wir unter beständigem Kochen und Turbinieren zu ca. $\frac{1}{2}$ g über Schwefelsäure getrocknetem Palladiumdioxyd mit 18 % Sauerstoff fließen. Es wurde bis zur vollkommenen Zersetzung des Hydroperoxyds gekocht und gerührt, etwa jeweils 1 Stunde. Das Palladiumdioxyd wurde ausgewaschen, getrocknet und wie üblich analysiert (Vers. 12). Statt Schwefelsäure wurde dem Hydroperoxyd in einem anderen Versuch 0.6 g Natron hinzugefügt und ebenso verfahren (Vers. 13).

Gefunden:	Sauerstoff	Alkali
Versuch 12.	9.67	—
„ 13.	12.60	2.0 %
Berechnet für PdO	13.1	

Da Palladiumdioxyd an sich bereits beim Kochen zu Oxydul zerfällt, wenngleich vollständig erst nach mehr als 5 Stunden, so wurde der gleiche Versuch kalt wiederholt, mit dem gleichen Resultat der Reduktion zu Oxydul nach einstündiger Einwirkung.

Versuch 14. Gefunden: 14.6 % O_2 ; 2.3 % Alkali.
Ursprünglich: 23.3 % O_2 .

II. Pd_5O_6 .

Es wurde von SCHNEIDER¹ aus Kaliumpalladiumsulfid durch Schmelzen mit Soda und Kalisalpeter gewonnen. Nach den Erfahrungen, die bei den vergeblichen Versuchen zur Herstellung von Pt_2O_3 und Pt_3O_4 aus Platinsalzen durch Soda- oder Salpeterschmelzen gemacht wurden,² war die Wahrscheinlichkeit groß, dass auch SCHNEIDER, wie die früheren Erforscher jener nicht existierenden Platinoxyde, ein einfaches Palladiumoxyd in Händen hatte, das er infolge unrichtiger Ausführung der Analyse für das komplizierte Pd_5O_6 hielt. Allerdings gibt SCHNEIDER an, dass sein Produkt nur Palladium und Sauerstoff enthielt, hat also vielleicht die Abwesenheit von Alkali festgestellt, doch hat auch er stillschweigend, aber irrtümlich angenommen, dass sein Oxyd völlig wasserfrei war, hat infolgedessen den Glühverlust in Wasserstoff nur für Sauerstoff gehalten, und diesen daher aus der Differenz berechnet. Es wird noch gezeigt werden, wie gering die Tension der letzten Menge Wasser im Palladiumoxydul ist, so dass sie übersehen werden konnte.

Es wurde nach SCHNEIDERS Vorschrift hergestellt und in einem Sulfopalladas Silbertiegel in die 5 fache Menge schmelzenden Salpeters und Kalis eingetragen.

¹ *Pogg. Ann.* **141** (1870), 519.

² L. WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* I. c.

Die erkaltete Masse wurde mit Wasser kalt extrahiert, worauf ein brauner Rückstand hinterblieb, der mit Königswasser etwa sechs bis acht Mal ausgezogen wurde. Der geringe Rückstand sah jetzt braunschwarz aus und wurde auf dem Wasserbad getrocknet.

Versuch 15. Gefunden: 11.37 % O₂.

" 16. " 10.86 % O₂.

Berechnet für Pd₅O₆: 15.26 % O₂; für PdO: 13.14 % O₂.

Zwei andere Versuche, die im Porzellantiegel ausgeführt wurden — SCHNEIDER gibt nicht die Art des Tiegels an — ergaben natürlich silikathaltige Oxyde, mit etwa 9.8 bzw. 9 % Sauerstoff und 3 % Wasser. Diese Produkte zeigten auch nach der Behandlung mit Königswasser die von SCHNEIDER beobachtete hellbraune Farbe im Gegensatz zu der braunschwarzen Farbe unseres obigen Präparates. Es enthielt indessen 4 % Verunreinigung, von denen SCHNEIDER nichts erwähnt. Es bestätigt sich also die Vermutung, dass bei diesen Schmelzen das von den beiden Palladiumoxyden, PdO und PdO₂, beständigere, das Palladiumoxydul sich bildet, das je nach den Temperaturbedingungen etwas mehr oder weniger Metall enthält. Wenn SCHNEIDER ohne Zahlen angibt, dass sein Produkt stets die gleiche Zusammensetzung von Pd₅O₆ hatte, so muss das auf einen Zufall zurückgeführt werden,

Was aber für das Charakteristikum des Pd₅O₆ gehalten wurde, der hartnäckige Widerstand gegen die Behandlung mit Königswasser, das ist, wie bei den Platinoxyden, so bei den Palladiumoxyden nur eine Folge scharfen Trocknens, d. h. geringen Wassergehaltes. Übrigens ist diese Eigenschaft beim vorliegenden Präparat, wie auch bei wasserfreiem Palladiumoxydul, durchaus nicht so scharf ausgeprägt, wie SCHNEIDER beschreibt, und wie es beim wasserfreien PtO z. B. annähernd der Fall ist.

In Königswasser ist der Rückstand nicht absolut unlöslich, so dass schließlich kaum noch der sechste Teil des angewandten Palladiums als Oxyd zurückblieb. Allerdings ist der Unterschied in der Löslichkeit des wasserhaltigen und wasserarmen Präparates so überraschend, dass er bei Unkenntnis dieser Verhältnisse als Eigenschaft eines neuen Oxyds angesehen werden konnte. Auch Palladiumoxydul gibt, wie SCHNEIDER für seine Substanz beschreibt, nur schwer den Sauerstoff ab, erst oberhalb 860°, während es durch Wasserstoff natürlich leicht reduziert wird.

III. Palladiumoxydul PdO und seine Hydrate.

Palladiumoxydul wurde von BERZELIUS¹ durch Glühen von Palladiumamalgam dargestellt, aus Oxydulsalzlösungen durch Fällen

¹ Schweigg. Journ. 7 (1813), 66.

mit Alkali, sowie durch Schmelzen des Metalles mit Alkali.¹ FISCHER² gewann aus salpetersaurem Salz durch Erhitzen auf 120—130° ein Gemisch von Oxydul mit basischem Salz, er fügt ohne Zahlenangaben hinzu „oder auch nur Oxydul“. Sein Präparat war grau von Farbe und metallglänzend. BERZELIUS' Oxydul, durch Schmelzen gewonnen, wird dagegen als schwarz beschrieben, das Gefällte als dunkelbrauner Niederschlag.

Nach BERZELIUS fällt überschüssiges Alkalikarbonat aus Oxydulsalzen nur Oxydulhydrat, nach KANE dagegen ist die Fällung ein sehr basisches Karbonat, nach FISCHER wird aus neutralen und sauren Salzen kalt überhaupt nichts, beim Kochen basisches Karbonat gefällt. — ROSE³ fand den Niederschlag in überschüssigem kohlensauren Kali — nicht Soda — löslich. Kalilauge und Natronlauge fallen nach CLAUS und BERZELIUS basisches Salz, das im Überschuss farblos löslich ist, während nach FISCHER überschüssiges Alkali nur das aus Chlorür gefällte basische Salz, und zwar braun auflöst, während das aus Nitrat gefällte basische Salz im Überschuss unlöslich ist.

a) Darstellung.

1. Fügt man zur berechneten Menge Natron in wenig Wasser die konzentrierte Palladiumchlorürlösung — 0.45 g Natronlauge in 30 ccm Wasser und 1 g Palladiumchlorür in 20 ccm Wasser — so wird nur bei längerem Kochen ein Teil gefällt, vollständig tritt Fällung erst bei etwas überschüssigem Natronhydrat ein. Das Produkt ist in Übereinstimmung mit früheren Angaben durch mehr oder weniger basisches Chlorid verunreinigt, es wurden 1.2—5.2 % Chlor darin gefunden. Der Sauerstoff ergab sich deshalb zu niedrig, zu 11.5—12.3 %, anstatt 13.1 %.

Natronlauge fällt aus Chlorür auch schon in der Kälte ein mit basischem Chlorid verunreinigtes Oxydulhydrat quantitativ aus, das nur kurze Zeit gekochte Produkt ist im Überschuss von Natron mit gelber Farbe noch löslich. War es jedoch längere Zeit gekocht — in der Mutterlauge unter Dunkelfärbung (Wasserverlust) gealtert, — so löst auch großer Überschuss dasselbe nur unvollkommen auf. Ebenso verhielt sich das aus Nitrat mit Alkali beim Kochen erhaltene Oxydulhydrat, so dass entgegen FISCHERS

¹ Pogg. Ann. 13 (1828), 454.

² Pogg. Ann. 71 (1847), 431.

³ GMELIN-KRAUT III, 1875, S. 1226.

Angabe ein Unterschied zwischen gekochtem Chlorid und Nitrat gegenüber Alkali nicht vorhanden ist, die mehr oder minder grosse Löslichkeit darin nur von der Vorbehandlung abhängig ist. Dagegen zeigt in der Kälte das Chlorür gegen Natronlauge einen Unterschied von Nitrat, indem Nitrat durch Natronlauge kalt auch durch kleinen Überschuss nicht sofort gefällt wird, sondern nur eine dunklere Färbung zeigt — Chlorür färbt sich dabei primär durch Komplexbildung hellgelb und fällt dann aus — und erst bei schwachem Erwärmen oder längerem Stehen den Niederschlag unvollkommen bildet. Er scheint zunächst kolloidal gelöst zu bleiben, wie die Färbung zeigt. Karbonat fällt, mangels genügender Konzentration von OH-Ion, Nitrat sowohl wie Chlorür in der Kälte nicht aus, erst beim Erwärmen und der Überschuss löst die Fällung auch beim Kochen nicht auf. Sie besteht aus Oxydulhydrat, frei von basischem Nitrat (Versuch 1) — ebenso wie die Fällung von überschüssigem kochenden Natron¹ — dagegen ist sie mit kleinen Mengen Alkali verunreinigt.

2. Aus Kaliumpalladiumchlorür wurde mit Natronlauge im geringen Überschuss bei darauffolgendem Kochen der gelben Lösung das Oxydulhydrat als dunkelbrauner Niederschlag frei von Chlor und Alkali erhalten. Er wurde im Dampftrockenschrank getrocknet.

Gefunden:	Sauerstoff	Wasser	Alkali
Versuch 1.	13.49	24.38	0.37 %
„ 2.	12.88	17.04	—
Berechnet für PdO.H ₂ O	13.14	11.54	—
„ „ PdO.2H ₂ O	13.14	22.72	—

3. Der einfachste und sicherste Weg zur Erzielung eines reinen Präparates ist der hydrolytische Spaltung einer schwach sauren Nitratlösung. Er führt bei nachfolgendem Kochen zu einem von basischem Nitrat völlig freien Oxydulhydrat.

Gefunden:	Sauerstoff	Wasser
Versuch 3.	13.49	7.84 % (bei 90° getrocknet)
„ 4.	13.01	15.03 % (lufttrocken)

Es ist dieses um so merkwürdiger, als das viel weniger basische Platindioxyd durch Hydrolyse nicht frei von Salpetersäure zu erhalten ist, wie das ausführlich früher beschrieben wurde.² Vielleicht

¹ KANE erhielt bei unzureichenden Alkali basisches Salz. *Berz. J. B.* 24, 236.

² L. WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* I. c.

liegt in den basischen Platinnitraten der noch unbeobachtete Fall einer komplexen Salpetersäure, der Nitratplatinsäure vor, deren „verstärkter“¹ Komplex ähnlich dem der Chlorplatinsäure, dank größerer Elektroaffinität eine größere Beständigkeit gegen Hydrolyse zeigen muss als einfaches Platinnitrat. Beim stärker elektroaffinen Palladiumnitrat wäre solche Komplexbildung weniger leicht möglich. BERZELIUS und FISCHER haben aus Nitrat auch beim Eindampfen, nicht nur wie KANE beim Verdunsten in der Kälte, basisches Nitrat erhalten, weil sie vielleicht in sehr konzentrierter Lösung die Hydrolyse nicht beendet hatten. Wir haben trotz allergrößter Aufmerksamkeit niemals in dem gekochten Niederschlage auch nur Spuren von Salpetersäure nachweisen können, selbst nicht in einem Oxydul, das ohne Anwendung von Wärme aus fast neutraler, schwach salpetersaurer Lösung sich in der Kälte im Laufe mehrerer Monate abgesetzt hatte.

b) Farbe und Wassergehalt.

Wir treffen hier ähnliche Verhältnisse wie bei dem Oxydul des Platins an, wie auch die durch wechselnden Wassergehalt bedingten Farben des Platindioxyhydrats verschiedenen Hydrationsstufen des Palladiumdioxyds entsprechen, wenngleich die Farben dabei nicht so charakteristische Unterschiede zeigen, die mehr hier beim Palladiumoxydul zu finden sind.

Beim Fällen des Oxydulhydrats aus Palladiumchlorür mit Natronlauge entsteht gelbbraunes Oxydulhydrat, das bei längerem Kochen in umbrafarbenes Präparat übergeht. Aus Nitrat fällt erst beim Erwärmen der Niederschlag, und so sieht dieser sofort wesentlich dunkler wie der aus Chlorür kalt gefällte aus. Er ist rotbraun, wird aber bei weiterem Kochen ebenfalls umbrafarben. Das hydrolytische, also durch längeres Kochen gewonnene Präparat ist noch dunkler, fast schwarz. Beim Trocknen an der Luft oder im Exsikkator nehmen die hellen Produkte ebenfalls eine dunklere Färbung an und zeigen dadurch die Abhängigkeit der Farbe vom Wassergehalt, der von den hellen feuchten und daher undefinierten Produkten nicht bestimmt wurde. Lufttrockene Präparate, welche dunkelbraun sind, zeigen einen Wassergehalt, der meist etwas höher ist, als einem Molekül entspricht (siehe Versuche 4), etwa 13—15 %, anstatt 12.88 %. Ein im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Kon-

¹ ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 471.

stanz getrocknetes Präparat enthielt, durch direkte Wägung bestimmt, 17.13 % Wasser. Die hydrolytische Fällung besteht aus kompakteren Körnern, die glänzend schwarz erscheinen, gepulvert aber deutlich braun sind. Auf dem Wasserbad geht die Farbe in schwarzbraun über. Das Oxydul enthält dann nur noch etwa 8 % Wasser, dessen größter Teil erst oberhalb 200° langsam abgegeben wird, das vollständig aber selbst bei 500° und 600° noch nicht entweicht, erst bei beginnender Zersetzung des Oxyduls fortgeht.

Ein Produkt mit 7.7 % Wasser, das 5 Stunden auf 260° in trockener Luft erhitzt worden war, hatte noch 3.3 % Wasser. Wurde es 14 Stunden auf 310° erhitzt, enthielt es noch 1.45 % Wasser. Diese Menge Wasser erhält sich fast völlig konstant bis 500°. Erst bei 600° vermindert sich der Wassergehalt weiter, was selbst in Sauerstoff mit geringer Zersetzung verknüpft ist, infolge Verminderung des Sauerstoffdruckes durch Wasserdampf. Nachdem 1.2 g 5 Stunden auf 600° im trockenen Sauerstoff erhitzt worden waren, enthielt das Präparat noch 1.30 % Wasser. Es wurde dann weitere 3 Stunden auf 730° erhitzt und enthielt noch immer 1.27 % Wasser. Ja, selbst nachdem es noch 2 Stunden bei 785° geglüht war, waren noch 0.61 % Wasser darin, die erst nach weiterem sechsständigem Glühen auf 870° mit dem Zerfall des Oxyduls entwichen. Das Wasser wurde hierbei direkt im Chlорcalciumrohr gewogen. Auf den jeweiligen Gehalt wurde aus dem bei den höheren Temperaturen entwichenen Wassermengen geschlossen. Die Zahlen sollen nur ein Bild geben von der geringen Tension des Wassers bei diesen hohen Temperaturen. Der Wassergehalt wird natürlich von der Erhitzungsdauer im trockenen Gasstrom abhängen, welche die Substanz bei einer bestimmten Temperatur erfahren hat.

Die Farbe auch des feinpulverigen Oxyduls, wie es durch Fällung mit Alkali oder Karbonat entsteht, und bis zu 200° noch deutlich braun erscheint, ist schwarz bei diesen höheren Temperaturen, bis es wasserfrei, oder doch nahezu wasserfrei geworden ist — im Sauerstoff von einer Atmosphäre also bei 800—840°. Dann ändert sich die Farbe sehr auffallend, sie wird nunmehr chromgrün, das auch die Farbe des aus Palladiumschwamm oder Blech und elementaren Sauerstoff erhaltenen wasserfreien Palladiumoxyduls ist.

Eine Erscheinung, die mit der geringen Tension des Wassers in dem scharf getrockneten Palladiumoxydul in Einklang steht und die auch am Platin oxydul von uns beobachtet worden ist, ist die Intensität, mit welcher die scharf getrockneten Oxyde kleine Mengen Wasser absorbieren, selbst im Exsikkator, so dass ihre Wägung unter Ausschluss von Feuchtigkeit zu geschehen hat.

c) Zersetzung von Palladiumoxydul in Luft, Sauerstoff und Kohlensäure.

Nach seiner Spannungskurve¹ soll sich das Oxydul in Sauerstoff von 760 mm Druck oberhalb 875° quantitativ zersetzen, unterhalb dieser Temperatur Palladium sich quantitativ oxydieren, so dass die Oxydierbarkeit des Palladiummetalls hiernach sehr schnell verlaufen wird, wenn man bis zum Maximum erhitzt, ohne die Temperatur der beginnenden Zersetzung zu überschreiten. Um dies durch den Versuch zu bestätigen und den Zeiteinfluss kennen zu lernen, wurde in technischem Sauerstoff (95 %) von Atmosphärendruck hydrolytisch gefälltes reines Palladiumoxydul bei wachsender Temperatur je einige Stunden erhitzt, und der Sauerstoffgehalt des teilweise dissozierten Produktes bestimmt.

Es stellte sich heraus, dass es bei 510° noch unzersetzt bleibt. Zwischen 560° und 630° verliert das Oxydul einen Teil der geringen Menge Wassers, die es sich bis dahin erhalten hatte, und dabei entweicht zugleich infolge Erniedrigung seines Partialdruckes eine entsprechende kleine Menge Sauerstoff — 0.6—0.9 % —. Eine weitere Sauerstoffabgabe erfolgt dann bei Erhöhung der Temperatur bis auf 750° nicht mehr.

Beim Platinoxydul konnte noch deutlicher in einer früheren Arbeit gezeigt werden, dass ein wasserhaltiges Produkt leichter zerfällt als wasserfreies, und ein Versuch mit reinem wasserfreien Palladiumoxydul zeigte tatsächlich, dass bei 600° (nach 4½ Stunden) und bei 730° (12 Stunden) eine Sauerstoffverminderung nicht statt hat, wie das nach der Druckkurve des Palladiumoxyduls auch zu erwarten war.

Bei höheren Temperaturen, zwischen 770° und 820°, wird infolge der beträchtlich werdenden Oxydationsgeschwindigkeit Sauerstoff wieder aufgenommen, so dass der frühere Verlust an Sauerstoff bis auf 0.4 % wieder wettgemacht wurde. Oberhalb 820° beginnt allmähliche Zersetzung, wobei zunächst die letzten Spuren Wasser (0.6 %) fortgehen und die vorher schwarze Substanz ohne nennenswerten Sauerstoffverlust nunmehr ein chromgrünes Aussehen annimmt, das sie auch beim Zerreiben behält. Beim Erhitzen auf 850—870° tritt dann deutlicher Zerfall der wasserfreien Substanz ein, der nach wenigen Stunden vollkommen ist.

¹ L. WÖHLER, Vortrag auf d. Hauptversammlg. d. Bunsengesellsch. 1905.

In trockener Luft erfolgt die Zersetzung reinen, wasserfreien Oxyduls, entsprechend des auf $\frac{1}{5}$ verminderten Sauerstoffpartialdruckes schon gegen 750° .

In trockenem Kohlendioxyd beginnt die Dissoziation entsprechend der konstant auf Null erhaltenen Sauerstoffkonzentration noch viel früher — bei $450-500^{\circ}$.

d) Löslichkeit.

Palladiumoxydulhydrat muss als stärkere Base im Vergleich zu Palladiumdioxydhydrat die charakteristischen Löslichkeitsunterschiede der amphoteren Edeloxyde im frisch gefällten und weniger oder mehr getrocknetem Zustand minder deutlich gegen Säuren, als vielmehr gegen Alkalien zeigen. Ein Unterschied zwischen frisch gefälltem und über Schwefelsäure getrocknetem Oxydul ist daher bei der Lösung in Säuren nicht vorhanden. Dagegen ist es, kalt gefällt, im Überschuss von Alkali löslich, heiß gefällt aber, und einige Zeit gekocht, wobei sich die Oberflächenverminderung durch Dehydratisierung als Dunkelfärbung kund gibt, ist es auch in kochender konzentrierter Natronlauge nicht mehr vollkommen löslich, und ebensowenig nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Im Verhalten gegen Säuren lassen sich die Unterschiede erst auffallend verdeutlichen bei größeren Unterschieden im Wassergehalt, die bei Palladiumdioxyd bereits Sauerstoffverlust zur Folge haben und bei ihm daher experimentell nicht zu verwirklichen sind. Während das frisch gefällte Oxydul leicht löslich ist in allen verdünnten Säuren, ist das auf dem Wasserbad getrocknete Produkt, das bereits über ein Drittel der letzten Molekel Wasser verloren hat, schon unlöslich in Essigsäure und nahezu unlöslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure geworden. Während ein bei 220° getrocknetes Präparat mit nur etwa ein Drittel seines letzten Wassermoleküls wenigstens noch in heißer konzentrierter Salzsäure und Königswasser völlig löslich ist, ist das wasserfreie Produkt auch in kochendem Königswasser und in konzentrierter kochender Salzsäure nur kaum noch löslich. Allerdings kann für die Passivität des erhitzten Oxyduls gegen Salzsäure und Königswasser nur eine abnorme Löslichkeitsverzögerung die wesentliche Ursache sein, da bei der Auflösung des wasserfreien Palladiumoxyduls noch mehr freie Energie verfügbar wird wie bei der sehr leichten Lösung von Palladiummetall in Königswasser z. B., so dass der geringe Einfluss der Oberflächenverringerung belanglos ist.

e) Oxydationswirkungen des Palladiumoxyduls.

Palladiumoxydulhydrat reagiert weniger leicht als Platinoxydul gegen Reduktionsmittel, da dieses sicher weniger als 17.9 Cal.¹ zu seiner Reduktion, Palladiumoxydulhydrat dagegen mehr als 22.7 Cal. bedarf.² Auch gegen Oxydationsmittel wird Platinoxydulhydrat lebhafter reagieren müssen als Palladiumoxydulhydrat, da bei diesem weniger als $30.4 - 22.7 = 7.7$ Cal., bei jenem dagegen an 20 Cal. zu gewinnen sind. Aus dem geringen Unterschiede der kalorischen Werte für Palladiumdioxyd und -oxydul lässt sich auch ableiten, dass das Oxydul beständig sein muss gegen Sauerstoff im Gegensatz zu Platin oxydulhydrat, dessen leichte Selbstoxydation an der Luft nur mühsam bei der Herstellung zu verhüten ist.³

Jedoch wird auch Palladiumoxydul durch Wasserstoff ohne jede Erwärmung unter Erglühen reduziert, Diphenylamin wird gebläut, Essigsäure zu Kohlendioxyd verbrannt. Diese letzte Reaktion geht schneller vor sich als die Oxydation durch das Dioxyd, weil sich letzteres als weniger basisch nicht in Essigsäure löst wie das Oxydul, das dann beim Kochen in der Lösung schneller zerfällt. Aus den thermischen Verhältnissen bei der Bildung und Zersetzung von Palladiumoxydulhydrat im Vergleich

¹ J. THOMSEN, Thermochem. Unters. III, S. 429.

² THOMSEN hat die Reaktionswärme von $[Pt, O, H_2O]$ durch Reduktion von Oxydul mit Ameisensäure bestimmt. Nun enthält aber das Oxydul stets, wenn es nicht völlig in Kohlendioxyd, von Luft abgeschlossen, hergestellt wird, 10 bis 30 % oder mehr Dioxyd, wie L. WÖHLER, Z. anorg. Chem. I. e., gezeigt hat, und da THOMSEN irgendwelche Vorsichtsmaßregeln nicht erwähnt, auch keine Analyse für sein Produkt angibt, so ist anzunehmen, dass er, wie auch später MOND, RAMSAY und SHIELDS, Zeitschr. phys. Chem. 25 (1898), 684, das Präparat bei Luftzutritt herstellte und trocknete und daher auch, wie die englischen Forscher es beiläufig erwähnen, zuviel Sauerstoff erhielt. Dadurch fällt dann die Wärme zu hoch aus. Die Bestimmung der Reaktionswärme für $[Pd, O, H_2O] = 22.7$ Cal. führt THOMSEN durch Fällung von K_2PdCl_4 mit der theoretischen Menge Natron in der Kälte aus. Wir haben festgestellt, dass der Niederschlag hierbei eine beträchtliche Menge von basischem Chlorid enthält, das Doppelsalz also nicht völlig umgesetzt, die gefundene Wärmemenge zu niedrig ist. Auch die Wärmebestimmung von $[Pd, O_2, H_2O]$ aus der Reaktion: $K_2PdCl_6 + 4 NaOH = 2 KCl + 4 NaCl + PO_2 \cdot H_2O$ muss zu hoch sein, da der Niederschlag Palladat, entsprechend 7–10 % Alkali enthält, bei deren Bildung Wärme entwickelt wird. Alle diese abnormalen Umstände waren nicht zu erwarten und konnten deshalb von dem berühmten Thermochemiker nicht berücksichtigt werden.

³ Z. anorg. Chem. 40 (1904), 457.

zu Palladiumdioxydhydrat lässt sich ferner übersehen, dass dieses unschwer, weil mit geringem Energieaufwand, in jenes überzuführen sein wird, so dass es bei energieliefernden Prozessen als Oxydationsmittel auftritt und reduziert wird, und zwar zu Metall, wenn der Gewinn an Energie bei der Reaktion der beiden Sauerstoffatome nicht nur für den geringen Aufwand der Reduktion des Dioxyds zu Oxydul genügt, sondern auch für den gröfseren bei der Spaltung des letzteren zu Metall. Bei weniger exothermen Prozessen wird die Reduktion daher leicht nur bis zum Oxydul gehen, das dann schwer oder gar nicht weiter reduziert wird.

Die Verhältnisse lassen sich für letzteren Fall demonstrieren an der freiwilligen Dissoziation des Palladiumdioxyds in wässriger Lösung bei 0° oder Zimmertemperatur, wobei es unter Aufnahme der geringen Energiemenge, vielleicht infolge Wasserabgabe, in Palladumoxydul übergeht, dessen weiterer Zerfall mangels gröfserer Energiezufuhr unterbleiben muss. Bei der Oxydation der Oxalsäure durch die Palladumoxyde kann unschwer genügend Energie zur Dissoziation von Palladiumdioxyd zu Palladumoxydul geliefert werden. Die überschüssige Energie gestattet zugleich eine weitere Spaltung zu Metall, so dass das Palladiumdioxyd durch Oxalsäure beim Kochen glatt reduziert wird. Anders das Oxydul. Die bei seiner Spaltung nötig werdende Energie wird nur um wenig übertroffen durch die bei der Oxalsäureoxydation durch ein Atom Sauerstoff zu gewinnende, so dass aus der primär entstehenden rotbraunen Palladosoxalsäure nur äußerst langsam bei fortgesetztem vielstündigen Kochen Reduktion zu Metall erreicht wird. Wird außerdem vorher noch das frisch gefällte Oxydul durch Erhitzen auf 240° oder auf höhere Temperatur entwässert, so bedarf es zur Beschleunigung der völligen Reduktion gar des Erhitzens auf 150° im Einschmelzrohr.

Ganz ähnliche Erscheinungsn bietet die Reduktion der Palladumoxyde durch Hydroperoxyd. Das Dioxydhydrat wird durch 3%iges saures und alkalisches Hydroperoxyd leicht reduziert bis zum Oxydul. Werden doch dabei 23 Cal. gewonnen und nur höchstens 7 verbraucht. Oxydul wird dagegen nur unter annähernd gleichem Aufwand an Energie reduziert als dabei zu gewinnen ist, so dass mehrstündiges und fortgesetztes Kochen und Turbinieren benötigt wird, um völlige Reduktion zu erzielen (Vers. 5 u. 6). Auch saure Lösungen von Nitrat und Sulfat werden unter diesen Umständen zu Metall reduziert, nicht

aber der viel beständigeren Komplex der Palladochlorwasserstoffsäure. In alkalischer Lösung gelingt die Reduktion mit getrockneten Präparaten ebenso wie mit frisch gefällten nicht (Vers. 7 u. 8), wahrscheinlich deshalb, weil das in Säuren sehr beständige Hydroperoxyd in alkalischer Lösung zu schnell hydrolytisch zersetzt wird, bevor es genügend auf das nur langsam reduzierbare Oxydul wirken kann. Auch in neutraler Lösung wurde diese Erfahrung an einem wasserarmen Oxydul gemacht, das bei 220° getrocknet und in der Kälte in heftiger Reaktion analog den übrigen Produkten mit 3% igem Hydroperoxyd behandelt war. Bei Anwendung von 15% igem reinen Hydroperoxyd anstatt 3% igem auf frisch gefälltes Präparat und langsamer Einwirkung, also ohne Erwärmen, tritt dagegen auch in alkalischer Lösung, wenn auch nur geringe doch zweifellos deutliche Reduktion des Sauerstoffgehaltes ein, von 13.1 auf 11% (Vers. 9). Der größte Teil des Hydroperoxyds wurde auch hier in stürmischer Katalyse zersetzt.

Die Versuche wurden, wie beim Dioxyd beschrieben, ausgeführt durch Einfüßenlassen von je 500 ccm heißem Hydroperoxyd, unter Kochen und Turbinieren nach Zufügung von 6 ccm $\frac{2}{1}$ n. Schwefelsäure zum Hydroperoxyd, bzw. von 0.6 g Natronlauge in wenig Wasser zum suspendierten Oxydul.

Gefunden:

	Sauerstoff
Versuch 5. Ausgef. mit frisch gefälltem Oxydul in saurer Suspension	0.69 %
Versuch 6. Ausgef. mit frisch gefälltem Oxydul in saurer Suspension	5.67
Versuch 7. Ausgef. mit frisch gefälltem Oxydul in alkalischer Suspension	12.50
Versuch 8. Ausgef. mit getrocknetem Oxydul in alkalischer Suspension	12.63
Versuch 9. Ausgef. mit frisch gefälltem Oxydul in alkalischer Suspension und mit 15% igem H_2O_2	10.72

Es sei noch kurz daran erinnert, dass die Verhältnisse bei Platin gerade umgekehrt lagen. Das weniger exotherme Oxydulhydrat wurde leicht durch organische Säuren und Hydroperoxyd reduziert, das verhältnismäßig stark exotherme Platindioxyd von organischen Säuren nur sehr langsam, von Hydroperoxyd kaum merklich verändert.

Schließlich sei noch die Bemerkung angefügt, dass frisch gefälltes, gewaschener feuchtes Palladiummohr — dargestellt durch Versetzen einer neutralen Chlorürlösung mit Formaldehyd und darauf mit Alkali — auf Hydroperoxyd unvergleichlich heftiger katalytisch wirkt — eine 3% ige Lösung stark erwärmend —

als frisch gefälltes feuchtes Palladiumdioxyd, das, wie erwähnt, wieder viel stärker reagiert als Oxydul unter gleichen Verhältnissen, so dass messende Versuche sich erübrigen. Nach den Beobachtungen am Platinmohr im Vergleich zu den Oxyden war dies Verhalten zu Hydroperoxyd zu erwarten, und so ist dessen katalytische Zersetzung durch Palladium, wie durch Platin, nicht etwa durch Oxydul oder Dioxyd hervorgerufen, sondern durch ein anderes Zwischenoxyd, als welches auch hier nach dem Vorgehen von C. ENGLER und L. WÖHLER¹ beim Platin und in Analogie mit WO_3 und MoO_3 ² ein intermediäres Palladiumperoxyd angenommen werden darf.

Die leichte Oxydierbarkeit des Platinoxyduls ist schon erwähnt, seine Überführbarkeit in Oxyd mit Ozon ist nach seinen energetischen Verhältnissen anzunehmen und von L. WÖHLER³ verifiziert worden. Die Ausfällung von Palladiumdioxydhydrat aus Palladiumoxydulsalzen mittels Ozon diente sogar nach dem Vorgange MAILFERTS zur Darstellung. Um so auffallender ist daher unsere Beobachtung, dass Palladiumoxydulhydrat durch Ozon in neutraler Suspension sich nicht oxydieren lässt im Gegensatz zu der Lösung seiner Salze und wir vermögen dafür eine Deutung nicht zu geben.

Ebensowenig wird trockenes Palladiumoxydulhydrat in Sauerstoffgehalt und Aussehen von darüberstreichendem Ozon verändert.

IV. Palladiumsuboxydul Pd_2O .

Palladiumsuboxydul wurde von KANE⁴ aus Palladiumoxydul dargestellt durch Glühen, bis kein Sauerstoff mehr entwich, als schwarzes Pulver, das erst in strenger Glühhitze in Metall und Sauerstoff zerfiel. — Gefunden 7.28 % Sauerstoff; berechnet für Pd_2O : 7.00 %. — Als Charakteristikum gibt KANE Zersetzung zu Metall und Oxydul beim Lösen in Säure an. BERZELIUS führte die Anlauffarben des Palladiums auf das gleiche Suboxyd zurück, und WILM⁵ konnte in der Tat durch Wägung feststellen, dass die Oxydation des Palladiums in Luft bis zum Suboxydul geht. Später⁶ widerruft er dann diese Angabe und zeigt, dass man die Oxydation

¹ *Z. anorg. Chem.* **29** (1901), 13.

² J. BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 300.

³ l. c.

⁴ *Phil. Trans.* **1842** I, 276 und *Berz. J. B.* **24** (1845), 146.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15** (1882), 2225.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 220.

weiter treiben kann und dass das Oxydationsprodukt aus Palladiumoxydul, PdO , besteht.

Dabei ist aber nicht ausgeschlossen, dass sich Palladium zunächst zum Suboxydul oxydiert, und dass dementsprechend PdO primär in Sauerstoff zerfällt und Pd_2O mit den von KANE¹ beschriebenen Eigenschaften der Zersetzung beim Lösen in PdO und Pd . Auch Platinoxydul zersetzt sich in salzsaurer Lösung² in die beiden extremen Stufen Platindioxyd und Platin, und Palladiumoxydulhydrat zerfällt nur deshalb nicht analog, weil die im Gegensatz zu jenem hierbei zu gewinnende Energie, weniger als 8 Cal., den Verbrauch, mehr als 23 Cal., nicht deckt. Um so leichter könnte dies bei einem Palladiumsuboxydul der Fall sein, als bei dessen Umwandlung in Palladiumoxydul, wie oben erwähnt, ein größerer Arbeitsgewinn zu erwarten ist, wenn Palladiumsuboxydul nur wenig exotherm sich bildet.

Es wurde daher die Dissoziationsspannung des Palladiumoxyduls in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, um zunächst die Existenzmöglichkeit festzustellen. Hierbei wurde nur so viel Substanz angewandt, dass sie im abgeschlossenen Raum bei dem durch die Apparatur begrenzten Maximaldruck fast völlig zersetzt war. Es war dann eventuell die gesamte Substanz zunächst in Palladiumsuboxydul und ein größerer Teil dieses letzteren noch weiter in Palladium und Sauerstoff übergegangen. Die konstruierte Kurve musste also bei der beginnenden Zersetzung des primär entstandenen Palladiumsuboxyduls eine auffallende Stelle zeigen. Wie aus dem Druckdiagramm des Platinoxyduls³ zu ersehen ist, liegt dieser Punkt, festgestellt aus der Menge Gesamtsauerstoffs im angewandten Palladiumoxydul und der durch Versuch bestimmten entwickelten Sauerstoffmenge, auf einer durchaus geraden Linie, so dass eine Verbindung Pd_2O nicht zu erwarten ist.

Die angebliche Zersetzung des sogenannten Suboxyduls in Palladium und Palladiumoxydul beim Lösen konnte dadurch vorgetäuscht werden, dass sich das bei der Zersetzung des Palladiumoxyduls entstandene metallische Palladium in Säuren löst, während das unzersetzte Oxydul infolge seiner Erhitzung auf Rotglut in Säuren unlöslich geworden ist.

¹ I. c.

² L. WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* I. c.

³ L. WÖHLER, Hauptvers. d. d. Bunsengesellsch. Karlsruhe, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905).

Um so mehr muß diese Tatsache überraschen, als noch jüngst JANNASCH¹ gelegentlich der Bearbeitung seiner vortrefflichen Methode der Reduktion von Metallsalzen mit Hydrazin aus Palladiumsalzen ein schwarzes Oxyd erhielt, das er der Analyse nach als Palladiumsuboxyd anspricht. Nach den vorliegenden Beobachtungen über die leichte Oxydierbarkeit des Palladiums zu Oxydul, wie das die zu gewinnende Energie von mehr als 22 Cal.² voraussehen läßt, lag die Vermutung nahe, daß das Suboxydul beim Trocknen des Palladiummohres durch Erhitzen an der Luft entstanden war, wobei die für Schwamm notwendige hohe Temperatur wesentlich reduziert wird dank der feinen Verteilung des frisch reduzierten Metalls und der dadurch bewirkten größeren Oxydationsgeschwindigkeit. Es ließ sich in der Tat leicht feststellen, daß beim Reduzieren von Palladiumsalzen mit Hydrazin und Auswaschen und Trocknen in Kohlendioxyd ein völlig sauerstofffreies Palladium erhalten wird, wie das, nachdem dieser einfache Versuch von uns schon ausgeführt war, auch von PAAL und AMBERGER³ noch ausführlich vor kurzem beschrieben wurde.

Von den in der Literatur angegebenen Oxyden des Palladiums ist daher analog den Verhältnissen beim Platin nur das Palladiumdioxyd und das Palladiumoxydul existenzberechtigt, und hier wie dort waren es Reinheit und wechselnde Eigenschaften, die von Darstellung und Vorbehandlung abhängen, im Verein mit der hohen Zersetzungstemperatur des Palladiumoxyduls, welche die Annahme neuer Oxyde hervorrufen konnten.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde festgestellt, daß die bekannten Darstellungsweisen von Palladiumdioxydhydrat alkalihaltige oder teilweise zu Oxydul zersetzte Produkte geben. Die Schmelze von Metall mit Natriumperoxyd gibt nur Oxydul.

2. Brauchbar erwies sich allein die Darstellung mit Ozon. Sie wurde ausgearbeitet und analytisch gestützt.

3. Eine neue Darstellung wurde als die bequemste geboten in der anodischen Oxydation von schwach saurem Nitrat. Reines Dioxyd wurde dadurch erstmals hergestellt und der Weg gezeigt,

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 2215.

² L. WÖHLER, zit. Vortrag.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 1388.

die Fehler früherer Forscher in Ausführung und Berechnung der Analyse zu vermeiden.

4. Die leichte Zersetzungsfähigkeit des Dioxydhydrats, selbst bei 0° , wurde festgestellt, ihr Zusammenhang mit dem Wassergehalt durch die Annahme endoenergetischer Hydratbindung gedeutet, die völlige Dissoziation trockenen Dioxyds zu Oxydul in Luft und Sauerstoff bei 200° dargetan.

5. Die verschiedene Salzbildungsfähigkeit frischen und gealterten Dioxyds und Oxyduls wurde nachgewiesen, ebenso ihr Zusammenhang mit dem Trocknungsgrad (Wassergehalt), und die gleiche Deutung der Oberflächenverminderung, wie bei den Platinoxyden, gegeben.

6. Die kräftige Oxydationswirkung gegen organische Säuren und Hydroperoxyd wurde erkannt und die Reaktion mit H_2O_2 , die bis zum Metall führt, quantitativ verfolgt, die weit schwächeren Wirkungen von H_2O_2 gegen Oxydul vergleichsweise bestimmt, schließlich die katalytische Zersetzung durch Palladiummohr als die kräftigste festgestellt.

7. Die Existenz von SCHNEIDERS Pd_5O_6 konnte nicht bestätigt werden, nur unreines Oxydul wurde erhalten.

8. Als beste und einfachste Darstellungsmethode für Palladiumoxydulhydrat wurde die glatte Hydrolyse von Nitrat erkannt.

9. Die Literaturwidersprüche über das Verhalten von Palladiumoxydulsalzen gegen Alkali und Karbonat wurden aufgeklärt.

10. Der Zusammenhang zwischen Farbe des Oxydulhydrats und Hydratwasser wurde nachgewiesen, sowie die geringe Tension des letzteren bei den verschiedenen Temperaturen bis zu 800° hinauf durch Wasserbestimmung untersucht.

11. In Übereinstimmung mit der Druckkurve von Palladiumoxydul wurde festgestellt, dass in Sauerstoff sich wasserfreies Oxydul erst bei $840-860^{\circ}$, wasserhaltiges zum kleinen Teil schon gegen 600° zersetzt, in Kohlendioxyd bei $450-500^{\circ}$ Zerfall eintritt.

12. Die Existenz von KANES Palladiumsuboxydul ließ sich als unbegründet nachweisen, die regelmäßige Kurve der Dissoziationsspannung des Palladiumoxyduls schließt spätere Auffindung eines solchen aus.

Karlsruhe i. B., Chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1905.

Das Verhalten der typischen wasserhaltigen Bromide beim Erhitzen in Bromwasserstoff.

Von

J. LEHN KREIDER.¹

Mit 4 Figuren im Text.

In früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium² sind die Resultate mitgeteilt worden, die man bei der Entwässerung gewisser wasserhaltiger Chloride in Luft und in Chlorwasserstoff erhalten hatte. In der vorliegenden Arbeit sollen die Wirkungen der Behandlung typischer wasserhaltiger Bromide in Luft und in einer Bromwasserstoffatmosphäre beschrieben werden.

Wasserhaltiges Baryumbromid wurde als Typus der wasserhaltigen Salze gewählt, welche beim Erhitzen in der Luft ihr Wasser verlieren, ohne weitere Zersetzung zu erleiden; wasserhaltiges Magnesiumbromid war der Typus der Salze, die einen Teil ihres Wassers ohne weitere Zersetzung, den Rest unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff abgeben; wasserhaltiges Aluminiumbromid endlich diente als Typus der Salze, denen ihr Wasser nur gleichzeitig mit Bromwasserstoff entzogen werden kann.

Die Versuchsmethode war der von GOOCH und MC CLAHAN³ bei ihren Versuchen mit Chloridhydraten benutzten sehr ähnlich.

Für die Versuche dienten zwei Verbrennungsrohre von 30 cm Länge und 2 cm Durchmesser, die nebeneinander in einem tubulierten Paraffinbade steckten, als Heizkammer. Jedes Rohr war mit einem

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² GOOCH u. MC CLAHAN, *Am. Journ. Science* [4] 17, 365 u. MC CLAHAN, [4] 18, 104; *Z. anorg. Chem.* 40, 24 u. 42, 100.

³ l. c.

Thermometer versehen. Die zu untersuchenden wasserhaltigen Bromide wurden in Porzellanschiffchen abgewogen. Je ein Schiffchen wurde in jedes Rohr ungefähr in die Mitte des auf bestimmte Temperatur erhitzten Bades und unter die Thermometerkugel gesetzt, so dass die Temperatur der Substanz im Schiffchen so genau wie möglich vom Thermometer angegeben wurde. Durch ein Rohr ging ein langsamer, durch Schwefelsäure gereinigter Luftstrom und durch das andere ein langsamer Strom von Bromwasserstoff. Dieser wurde in einer Flasche durch Einwirkung von Brom auf eine erhitzte Lösung von Naphtalin und Kerosin erzeugt und ging durch einen Reinigungsapparat, der aus einem Turm mit abwechselnden Schichten von rotem Phosphor und Glaswolle, sowie einer mit gesättigter Lösung von Bromwasserstoff beschickten Waschflasche bestand. Nach bestimmter Zeit wurde das Schiffchen fortgenommen, dann eine Zeitlang im Exsikkator abgekühlt und hierauf gewogen. Den Rückstand im Schiffchen löste ich in Wasser, fällte das Brom mit Silbernitrat und wog das Bromsilber auf Asbest. Hierdurch war es möglich, den Wasser- und Bromwasserstoffverlust der verschiedenen Salzproben in bestimmten Zwischenräumen und bei gegebener Temperatur zu bestimmen und zwar sowohl in einer Atmosphäre von Bromwasserstoff als auch in Luft. Es ergab sich auf diese Weise für jede geprüfte Probe die abgegebene Menge Bromwasserstoff und Wasser. Die Tabellen und Diagramme zeigen den Verlauf der Zersetzung der verschiedenen Salze für die beigefügten Temperaturen.

Wasserhaltiges Baryumbromid.

Für die Versuche mit wasserhaltigem Baryumbromid wurde eine gut kristallisierte Probe aus käuflichem reinem Baryumkarbonat hergestellt; dies löste ich zuerst in Chlorwasserstoffsäure, fällte dann mit Ammoniumkarbonat aus, löste den Niederschlag nach dem Auswaschen in Bromwasserstoffsäure und ließ auskristallisieren. Die Kristalle wurden durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Analysen der verschiedenen Proben dieses Salzes zeigten konstante Zusammensetzung, die sehr nahe der Theorie entsprach.

	Gefunden:	Theorie:
Ba . . .	41.69 %	41.60 %
Br . . .	48.05	47.95
2 H ₂ O . .	10.26	10.45
	100.00 %	100.00 %

Der Verlauf der Zersetzung dieses Salzes in Luft und in Bromwasserstoff während eines halbstündigen Verweilens in diesen Medien bei der angegebenen Temperatur ist aus der folgenden Tabelle und der Figur 1 zu ersehen.

Entwässerung von wasserhaltigem Baryumbromid
 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atmosphäre	Angewandt. Gewicht in g	Verlust beim Erhitzen		Brom im Rückstand			Abgegebenes Wasser in %	Zeit in Stunden	Temperatur in ° C.
		in g	in %	in g	in %	Abweich. von der Theorie			
1 { HBr Luft	0.2377	0.0165	6.94	0.1130	47.56	-0.39	6.55	1/2	70
	0.2364	0.0107	4.52	0.1141	48.24	+0.29	4.81		
2 { HBr Luft	0.2309	0.0147	6.36	0.1105	47.82	-0.13	6.23	1/2	80
	0.2247	0.0125	5.56	0.1082	48.16	+0.21	5.77		
3 { HBr Luft	0.2299	0.0121	5.26	0.1115	48.49	+0.54	5.80	1/2	90
	0.2311	0.0127	5.49	0.1115	48.26	+0.31	5.80		
4 { HBr Luft	0.2413	0.0121	5.01	0.1173	48.58	+0.63	5.64	1/2	100
	0.2416	0.0134	5.54	0.1167	48.33	+0.38	5.92		
5 { HBr Luft	0.2399	0.0118	4.91	0.1157	48.26	+0.31	5.22	1/2	110
	0.2342	0.0128	5.50	0.1162	48.09	+0.14	5.64		
6 { HBr Luft	0.2296	0.0115	5.00	0.1111	48.41	+0.46	5.46	1/2	120
	0.2287	0.0127	5.50	0.1095	47.91	-0.04	5.46		
7 { HBr Luft	0.2501	0.0157	6.27	0.1208	48.32	+0.37	6.64	1/2	130
	0.2472	0.0135	5.46	0.1195	48.37	+0.42	5.88		
8 { HBr Luft	0.2389	0.0198	6.58	0.1147	48.03	+0.08	6.66	1/2	140
	0.2304	0.0148	6.42	0.1113	48.31	+0.36	6.78		
9 { HBr Luft	0.2491	0.0258	10.36	0.1190	47.78	+0.17	10.19	1/2	150
	0.2438	0.0251	10.29	0.1167	47.86	-0.09	10.20		
10 { HBr Luft	0.2460	0.0269	10.93	0.1190	48.37	+0.42	11.35	1/2	160
	0.2416	0.0242	10.01	0.1166	48.26	+0.31	10.32		

(S. Figur 1, S. 353.)

Man erkennt hier einen graduellen Wasserverlust von 70—160%. Bei dieser Temperatur ist das Wasser vollständig entwichen, ohne dass merkliche Mengen von Bromwasserstoff fortgegangen wären. Der Verlauf des Versuches ist gleich für Luft und Bromwasserstoff, welches demnach die Entwässerung nicht in merklicher Weise beeinflusst. Nichts deutet darauf hin, dass ein Teil des Wassers in besonderer Beziehung zum Salz steht.

Wasserhaltiges Magnesiumbromid.

Ähnliche Versuche wurden ausgeführt mit wasserhaltigem Magnesiumbromid, welches dargestellt wurde durch Auflösen von Mag-

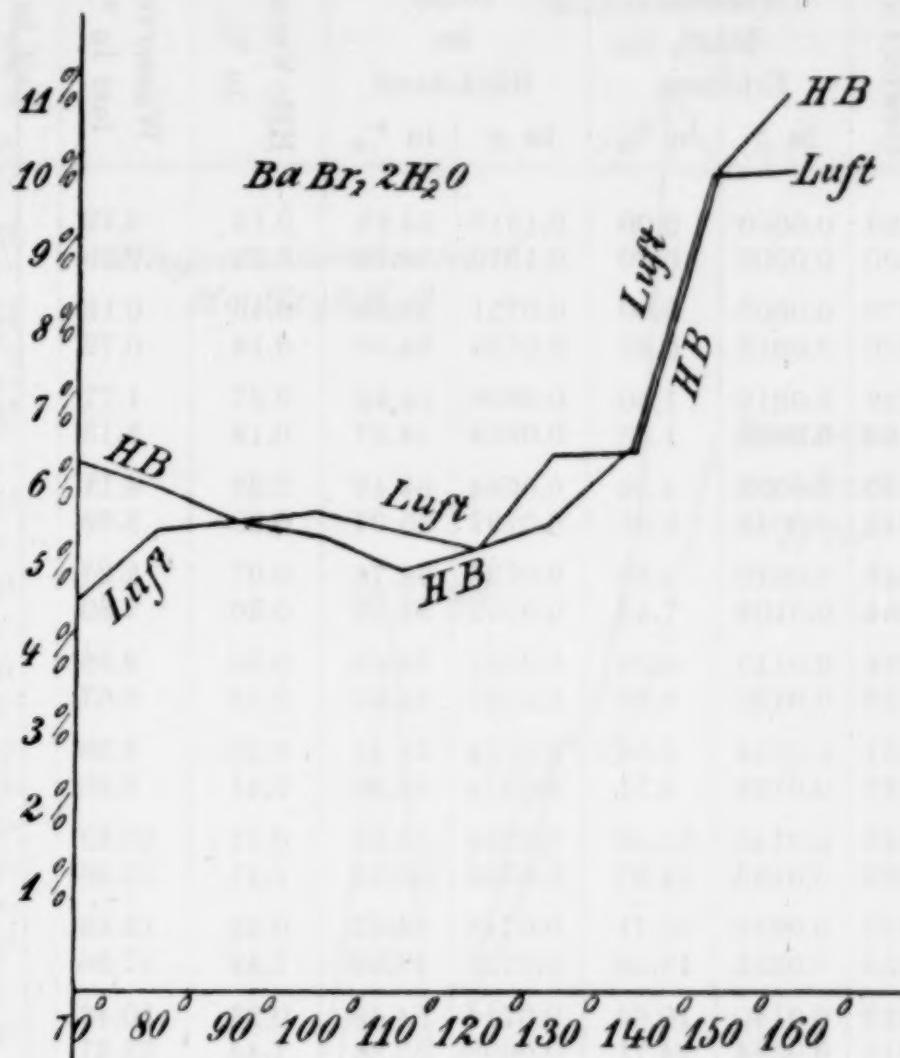


Fig. 1

nesiummetall in Bromwasserstoff und Kristallisation des Salzes über Schwefelsäure. Die Analyse des Produktes stimmte gut mit den theoretischen Werten überein.

	Gefunden:	Theorie:
Mg . . .	8.68 %	8.27 %
Br . . .	54.61	54.69
6 H ₂ O . . .	36.71	37.04
	100.00 %	100.00 %

(Siehe Tabelle, S. 354.)

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass beim sofortigen Erhitzen des wasserhaltigen Magnesiumbromids auf die angegebene Temperatur ungefähr ein Drittel des Wassers in Luft oder in Bromwasserstoff

Entwässerung von wasserhaltigem Magnesiumchlorid
 $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$.

Atmosphäre	Angewandtes Gewicht in g	Verlust beim Erhitzen		Brom im Rückstand		HBr-Verlust in %	Wasser-Verlust in %	Zeit in Stunden	Temperatur in ° C.
		in g	in %	in g	in %				
1 { HBr Luft	0.2389	0.0000	0.00	0.1310	54.81	0.12	0.12	1/2	70
	0.2400	0.0000	0.00	0.1319	54.98	0.29	0.29		
2 { HBr Luft	0.1370	0.0000	0.00	0.0751	54.85	0.16	0.16	1/2	80
	0.1380	0.0012	0.86	0.0752	54.55	0.14	0.72		
3 { HBr Luft	0.1259	0.0019	1.50	0.0693	54.96	0.27	1.77	1/2	90
	0.1482	0.0023	1.95	0.0813	54.87	0.18	2.13		
4 { HBr Luft	0.1220	0.0053	4.34	0.0664	54.46	0.23	4.11	1/2	100
	0.1448	0.0048	3.31	0.0797	55.07	0.38	3.69		
5 { HBr Luft	0.1345	0.0070	5.20	0.0736	54.76	0.07	5.27	1/2	110
	0.1384	0.0103	7.44	0.0752	54.33	0.36	7.80		
6 { HBr Luft	0.1374	0.0115	8.36	0.0751	54.69	0.00	8.36	1/2	120
	0.1353	0.0120	8.86	0.0737	54.50	0.19	8.67		
7 { HBr Luft	0.1331	0.0114	8.56	0.0724	54.41	0.28	8.28	1/2	130
	0.1317	0.0128	9.71	0.0714	54.28	0.41	9.30		
8 { HBr Luft	0.1345	0.0140	10.40	0.0734	54.58	0.11	10.29	1/2	140
	0.1369	0.0183	13.37	0.0733	53.59	1.11	12.26		
9 { HBr Luft	0.1375	0.0216	15.71	0.0748	54.47	0.22	15.49	1/2	150
	0.1358	0.0251	18.48	0.0727	53.58	1.12	17.36		
10 { HBr Luft	0.1313	0.0140	10.66	0.0714	54.46	0.23	10.46	1/2	160
	0.1311	0.0324	24.71	0.0698	53.26	1.44	23.27		
11 { HBr Luft	0.1366	0.0170	12.44	0.0744	54.39	0.31	12.13	1/2	170
	0.1379	0.0159	11.53	0.0744	54.00	0.69	10.84		
12 { HBr Luft	0.1399	0.0220	15.72	0.0760	54.35	0.34	15.38	1/2	180
	0.1358	0.0232	17.08	0.0723	53.27	1.43	15.65		
13 { HBr Luft	0.1285	0.0217	16.89	0.0696	54.75	0.06	16.95	1/2	190
	0.1324	0.0275	20.77	0.0702	53.06	1.65	19.12		
14 { HBr Luft	0.1345	0.0284	21.11	0.0731	54.42	0.27	20.84	1/2	200
	0.1382	0.0312	22.57	0.0730	52.87	1.84	20.73		
15 { HBr Luft	0.1349	0.0282	20.90	0.0731	54.19	0.50	20.40	1/2	210
	0.1350	0.0331	24.51	0.0704	52.20	2.51	22.00		
16 { HBr Luft	0.1337	0.0297	22.21	0.0722	54.01	0.68	21.53	1/2	220
	0.1320	0.0379	28.71	0.0686	52.03	2.69	26.02		
17 { HBr Luft	0.1354	0.0340	25.11	0.0731	54.02	0.67	24.47	1/2	230
	0.1373	0.0606	44.13	0.0649	47.43	7.35	36.78		
18 { HBr Luft	0.1376	0.0401	29.14	0.0740	53.69	1.01	28.13	1/2	240
	0.1360	0.0555	40.80	0.0665	48.93	5.80	35.00		

fortgeht, ohne dass gleichzeitig beträchtliche Mengen von Bromwasserstoff abgegeben werden, wobei der Verlust in einer Brom-

wasserstoffatmosphäre etwas geringer ist als in Luft. Sodann wächst der Bromwasserstoffverlust des Salzes beim Erhitzen in Luft im

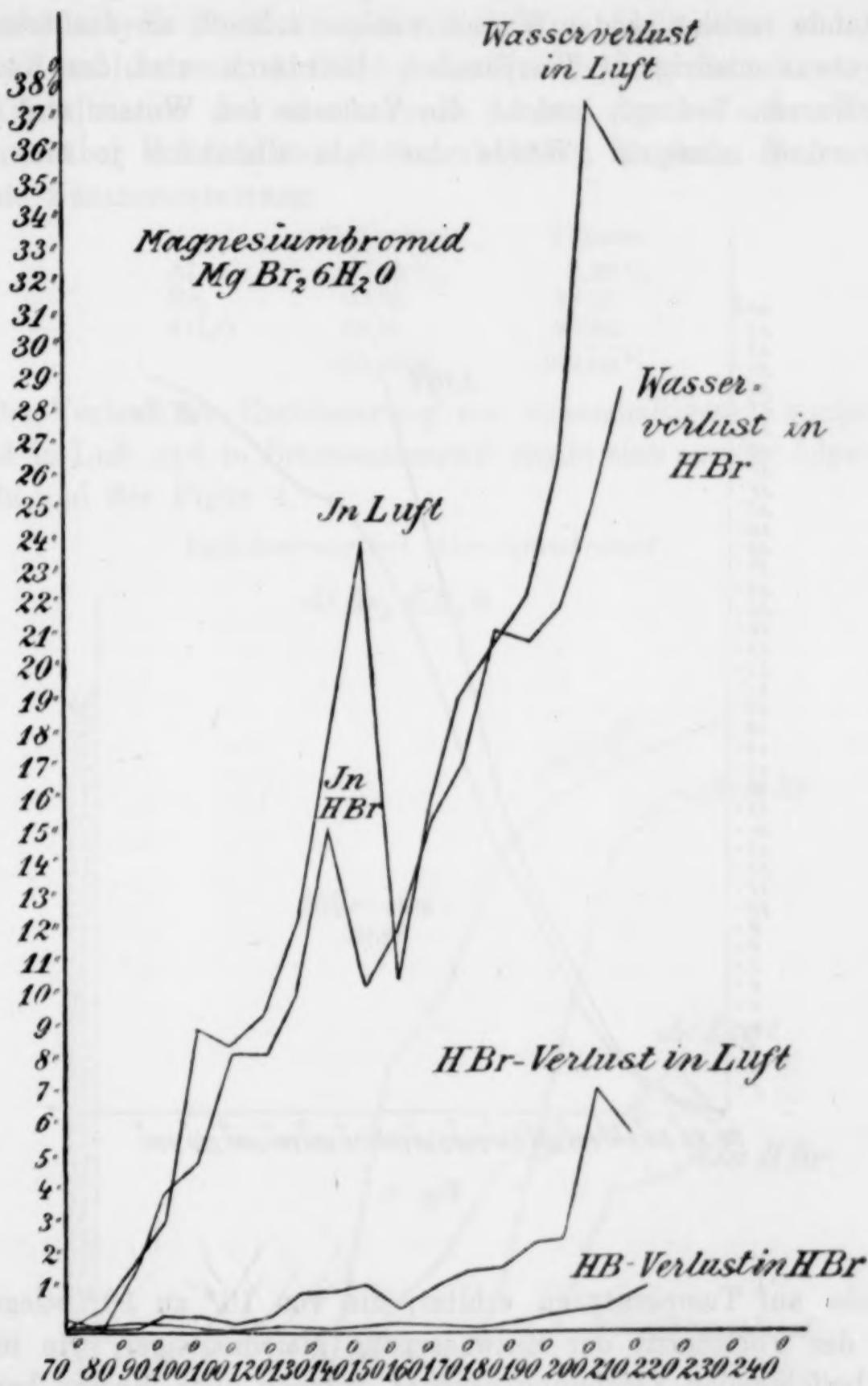


Fig. 2.

allgemeinen mit der Temperatur und wird ebenso wie der Wasser-verlust durch eine Atmosphäre von Bromwasserstoff vermindert. Es scheint, dass ungefähr ein Drittel des Wassers vom Magnesium-

bromid im Salz eine andere Funktion hat, als das übrige. Beim sofortigen Erhitzen auf 170° in Luft oder 160° in Bromwasserstoff schmilzt das wasserhaltige Salz und im geschmolzenen Zustande verliert es das Wasser weniger schnell, als das feste Salz bei etwas niedrigerer Temperatur. Hierdurch wird der Knick in den Kurven bedingt, welche die Verluste von Wasser und Bromwasserstoff anzeigen. Würde das Salz allmählich je eine halbe

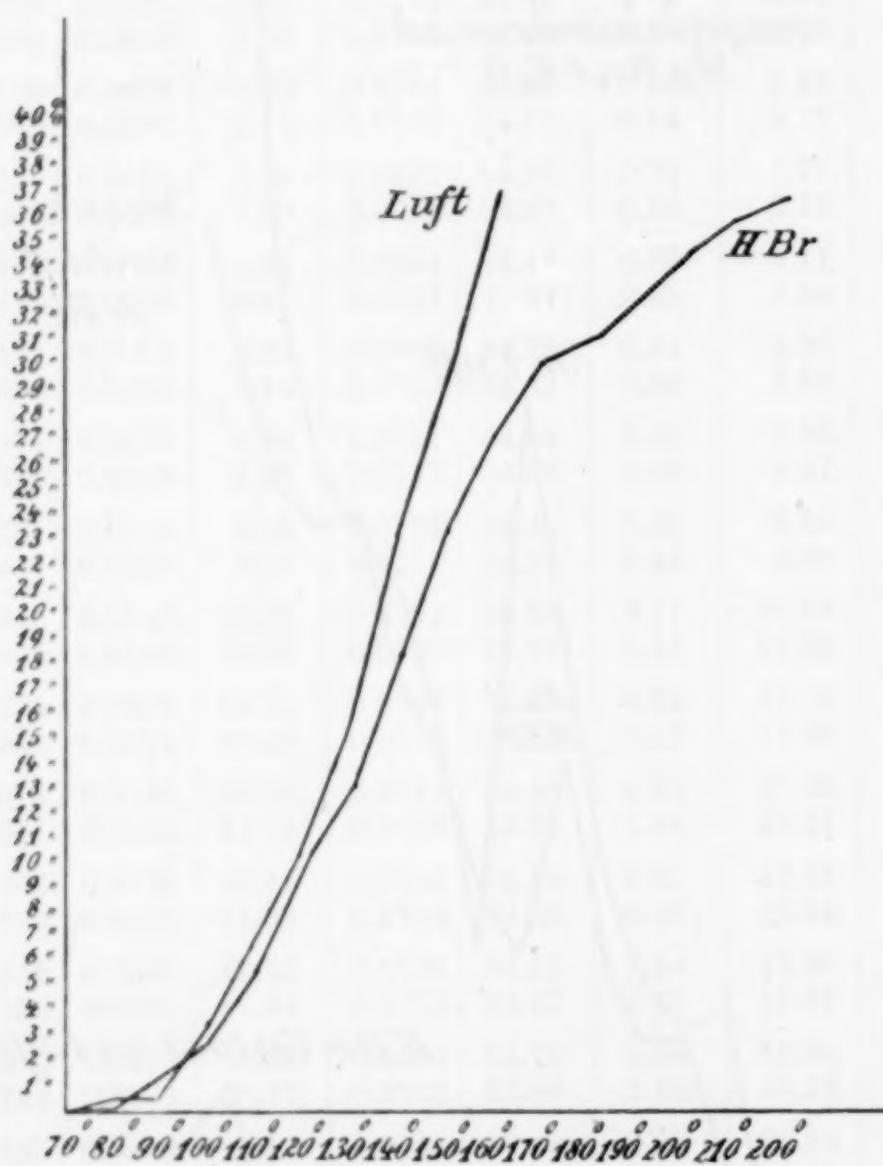


Fig. 3.

Stunde auf Temperaturen erhitzt, die von 10° zu 10° stiegen, so war der Fortschritt der Entwässerung gleichmäfsiger, wie man in der beifolgenden Zeichnung erkennt, wonach alles Wasser bei 160° in Luft, bei 220° in Bromwasserstoff entfernt ist, und die die Entwässerung verhindernde Wirkung des Bromwasserstoffes sich um so deutlicher ausspricht, je höher die Temperatur über den Punkt steigt, bei welchem das erste Drittel Wasser abgegeben wird.

Wasserhaltiges Aluminiumbromid.

Das wasserhaltige Aluminiumbromid wurde dargestellt durch Auflösen von reinem Aluminiumchlorid in Wasser, Fällen des Aluminiumhydroxyds durch Ammoniumhydroxyd, Abfiltrieren und Auswaschen des letzteren, Auflösung des Hydroxyds in Bromwasserstoff und Kristallisation der so erhaltenen Lösung durch Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure; die erhaltenen Kristalle hatten fast normale Zusammensetzung.

	Gefunden:	Theorie:
Al . . .	7.25 %	7.20 %
Br ₃ . . .	63.90	63.95
6 H ₂ O . . .	28.85	28.85
	100.00 %	100.00 %

Der Verlauf der Entwässerung von wasserhaltigem Aluminiumbromid in Luft und in Bromwasserstoff ergibt sich aus der folgenden Tabelle und der Figur 4.

Entwässerung von Aluminiumbromid

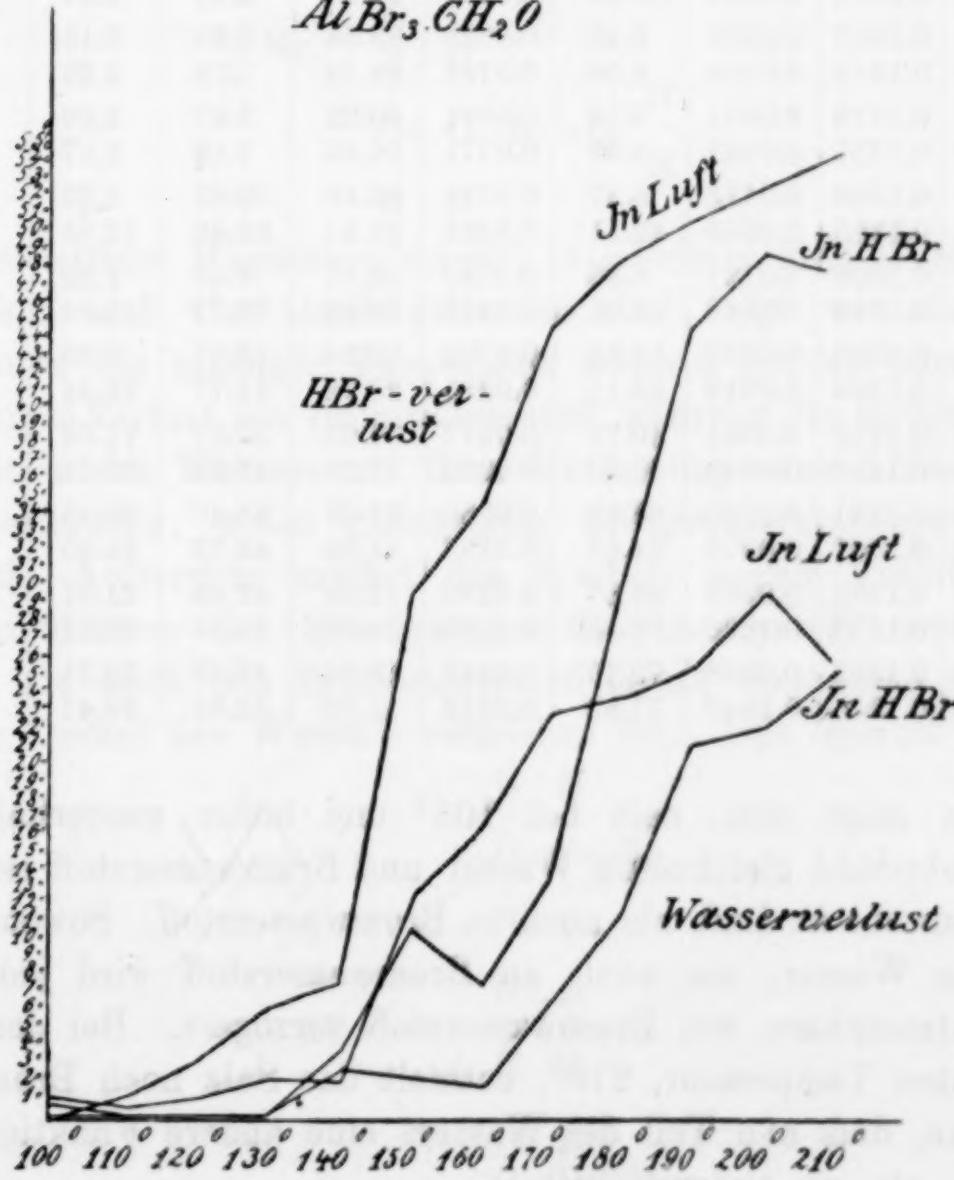
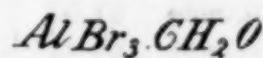


Fig. 4.

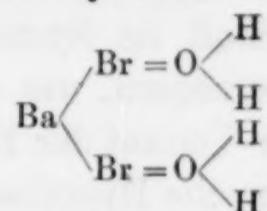
Entwässerung von Aluminiumbromid $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Atmosphäre	Angewandtes Gewicht in g	Verlust beim Erhitzen		Brom im Rückstand		HBr-Verlust in %	Wasserverlust in %	Zeit in Stunden	Temperatur in °C.
		in g	in %	in g	in %				
1 HBr	0.1308	0.0000	0.00	—	—	—	—	—	70
1 Luft	0.1306	0.0000	0.00	—	—	—	—	—	—
2 HBr	0.1394	0.0000	0.00	—	—	—	—	—	80
2 Luft	0.1381	0.0000	0.00	—	—	—	—	—	—
3 HBr	0.1344	0.0000	0.00	—	—	—	—	—	90
3 Luft	0.1360	0.0000	0.00	—	—	—	—	—	—
4 HBr	0.1317	0.0008	0.60	0.0831	63.13	0.83	0.23	—	100
4 Luft	0.1316	0.0014	1.06	0.0842	64.05	0.10	1.16	—	—
5 HBr	0.1364	0.0008	0.58	0.0861	63.60	0.35	0.23	—	110
5 Luft	0.1378	0.0024	1.74	0.0865	62.83	1.13	0.61	—	—
6 HBr	0.1381	0.0008	0.57	0.0878	63.62	0.33	0.24	—	120
6 Luft	0.1367	0.0054	3.95	0.0834	61.07	2.91	1.04	—	—
7 HBr	0.1297	0.0006	0.46	0.0825	63.64	0.31	0.15	—	130
7 Luft	0.1318	0.0106	8.04	0.0767	58.24	5.78	2.26	—	—
8 HBr	0.1379	0.0011	0.79	0.0831	60.32	3.67	2.89	—	140
8 Luft	0.1357	0.0127	9.35	0.0771	56.85	7.18	2.17	—	—
9 HBr	0.1366	0.0113	8.27	0.0730	53.46	10.62	2.35	—	150
9 Luft	0.1355	0.0549	40.51	0.0485	35.84	28.46	12.05	—	—
10 HBr	0.1308	0.0121	9.25	0.0740	56.57	7.43	1.82	—	160
10 Luft	0.1348	0.0668	49.55	0.0413	30.66	33.71	15.84	—	—
11 HBr	0.1380	0.0270	19.56	0.0703	50.94	13.17	6.39	—	170
11 Luft	0.1390	0.0919	66.11	0.0281	20.72	43.77	22.34	—	—
12 HBr	0.1378	0.0561	40.71	0.0477	34.65	29.67	11.04	—	180
12 Luft	0.1346	0.0949	70.50	0.0232	17.28	47.26	23.24	—	—
13 HBr	0.1331	0.0850	63.86	0.0280	21.09	43.40	20.46	—	190
13 Luft	0.1307	0.0976	74.67	0.0193	14.80	49.72	24.95	—	—
14 HBr	0.1362	0.0938	68.87	0.0232	17.08	47.46	21.41	—	200
14 Luft	0.1377	0.1090	79.15	0.0197	14.33	50.24	28.91	—	—
15 HBr	0.1355	0.0958	70.70	0.0246	18.04	46.49	24.21	—	210
15 Luft	0.1345	0.1040	77.32	0.0158	11.76	52.85	24.47	—	—

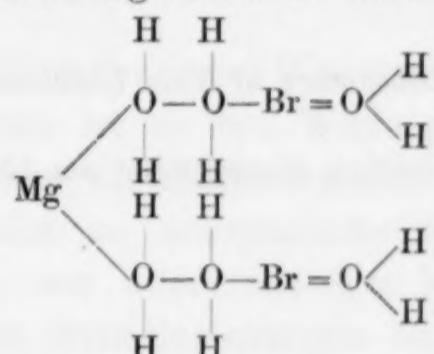
Es zeigt sich, dass bei 100° und höher wasserhaltiges Aluminiumbromid gleichzeitig Wasser und Bromwasserstoff verliert, und zwar sowohl in Luft als auch in Bromwasserstoff. Sowohl der Verlust an Wasser, als auch an Bromwasserstoff wird jedoch durch eine Atmosphäre von Bromwasserstoff verzögert. Bei der höchsten erreichten Temperatur, 210° , enthielt das Salz noch Brom. Nichts zeigt an, dass ein Teil des Wassers eine andere Funktion im Salz besitzt, als ein anderer Teil.

Diskussion der Resultate.

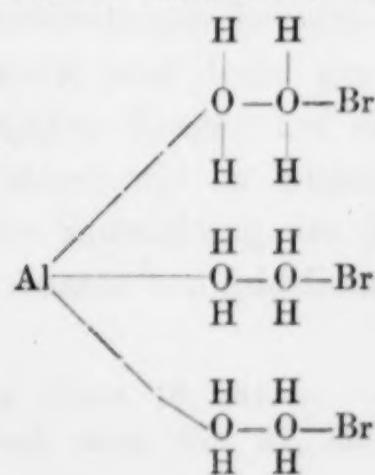
Beim Vergleich der beschriebenen Beobachtungen kann man CUSHMAN'S Hypothese der inneren und äusseren Bindung des Wassers an den Molekularkomplex unter Annahme von vierwertigem Sauerstoff anwenden. So legt das Symbol



für wasserhaltiges Baryumbromid mit zwei außen gebundenen Wassermolekülen den Gedanken nahe, dass alles Wasser leicht ohne gleichzeitigen Verlust von Bromwasserstoff entfernt werden kann, und weiter, dass die Konzentration des Bromwasserstoffs im System den Verlauf der Entwässerung nicht beeinflussen wird. Das Symbol



für wasserhaltiges Magnesiumbromid, in welchem zwei Wassermoleküle außen und vier innen gebunden sind, zeigt, wie ein Drittel des Wassers bei mässiger Temperatur entfernt werden kann, ohne gleichzeitigen Verlust von Bromwasserstoff, während die verbleibenden zwei Drittel des Wassers zu ihrer Entfernung eine höhere Temperatur erfordern, wobei gleichzeitig Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Außerdem erklärt das Symbol, warum Vergrößerung der Konzentration des Bromwasserstoffs im System sowohl den Wasser- als auch den Bromwasserstoffverlust verzögert, nachdem das erste Drittel des Wassers vertrieben ist. Das Symbol



für wasserhaltiges Aluminiumbromid macht die Beobachtung plausibel, dass es unmöglich ist, Wasser ohne gleichzeitigen Verlust von Bromwasserstoff zu entfernen, wobei das Salz beim fortgesetzten Erhitzen Neigung zum Übergang in Oxyd zeigt. Bei einem Salz dieser Konstitution wird der natürliche Einfluss einer Vergrößerung der Konzentration an Bromwasserstoff im System dahin gehen, die Entwässerung des Salzes zu verzögern, wie auch beobachtet wurde.

So scheint es, dass der Verlauf der Entwässerung wasserhaltiger Bromide durch die CUSHMANSCHE Hypothese der inneren und äusseren Bindung des Wassers an den Komplex erklärt werden kann.

Der Verfasser ist Herrn Professor F. A. GOOCH für seinen Rat und seine Unterstützung während dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1905.

Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen.

Von

HERMANN GROSSMANN und FRITZ HÜNSELER.

Zur Weiterentwicklung der in der WERNERSchen Theorie liegenden strukturchemischen Ideen ist es von Wichtigkeit zu erforschen, in welchem Zusammenhange die Zusammensetzung der Additionsprodukte organischer Basen an anorganische Salze mit den Eigenschaften dieser Basen, vor allem mit dem Molekulargewichte derselben steht. Dass hier feste Beziehungen bestehen, scheint sicher; denn Pyridin und Chinolin unterscheiden sich beispielsweise durch ihre verschiedene Anlagerungsfähigkeit. So scheint die Zahl 4 die Maximalzahl der Chinolinmoleküle zu sein, welche sich anlagern können, während 6 die Maximalzahl beim Pyridin ist. Auch scheint der Charakter der Säurereste ohne Zweifel einen bedingenden Einfluss auf die Anzahl der eintretenden Moleküle der organischen Basen auszuüben. Eine Darstellungsweise z. B., die bei den Chloriden von Kobalt und Nickel stets Tetrapyridinprodukte lieferte, gab bei den Sulfaten derselben Metalle Verbindungen der Zusammensetzung $2\text{MeSO}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹ Auch spricht hierfür das viermalige Auftreten von Hexapyridinverbindungen bei den Metallbromiden, denen nur je ein Fall beim Chlorid und Jodid gegenübersteht.

Um nun die vorliegenden Fragen auf eine grösere experimentelle Basis zu stellen, haben wir im Anschluss an die Arbeit des einen von uns² über die Einwirkung des Pyridins auf Rhodanide zweiwertiger Metalle eine Anzahl von Additionsprodukten und Doppel-

¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 18, 261.

² GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 559.

salzen organischer Basen mit Rhodaniden von zweiwertigen Schwermetallen dargestellt und untersucht. Aus diesen Untersuchungen waren eventuell Schlüsse auf folgende Fragen zu ziehen:

I. Trägt die WERNERSche Theorie allen diesen Verbindungen Rechnung?

II. Bestehen in der Tat Beziehungen zwischen den Molargewichten der organischen Basen und dem Typus der Additionsprodukte und Doppelsalze?

III. Spielt der Rhodanrest in diesen Verbindungen eine ähnliche Rolle wie die Halogene?

IV. Zeigt der Rhodanrest wie das Brom eine besondere Tendenz zur Bildung der Maximaltypen?

Der Rhodanrest „SCN“ ist ja analytisch der Gruppe der Halogenionen zuzurechnen, und es fragt sich nun, ob er in näherer Beziehung zu den Halogenen Chlor, Brom, Jod steht als das Fluor. Letzteres nimmt bekanntlich in mancher Beziehung eine Sonderstellung gegenüber den übrigen Halogenen ein. So ist vor allem die Schwerlöslichkeit der Erdalkalifluoride, sowie die leichte Löslichkeit des Silber- und Thalliumsalzes für das abweichende Verhalten des Fluorions charakteristisch. Dieselben Unterschiede zeigen sich bei dem gegen Wasser höchst unbeständigen Quecksilberfluorid im Gegensatz zu den äußerst beständigen Verbindungen der übrigen Halogene mit diesem Schwermetall.

Über die Tendenz des Rhodanions zur Komplexbildung und die Stabilität derartiger Verbindungen im Vergleich zu den betreffenden Haloidsalzen haben die Versuche von BERSCH,¹ BODLÄNDER² und GROSSMANN³ ergeben, daß Rhodanion weniger zur Komplexbildung als Jodion, dagegen stärker als Chlorion neigt.

Besonders nah stehen sich Brom und Rhodanion, wie aus dem Verhalten des Kaliumquecksilberrhodanids $K_2Hg(SCN)_4$ zum Bromid K_2HgBr_4 , welches bei gewöhnlicher Temperatur komplexer als letzteres ist, hervorgeht, während über 50° das Verhältnis umgekehrt ist.⁴ Auch die Isolierung mehrerer Reihen von Bromorhodaniden des Quecksilbers und des Kadmiums ließ auf eine besonders nahe Beziehung beider Ionen schließen. Im allgemeinen gilt die folgende Reihe für die Komplexbildung halogenhaltiger Anionen: Cl', Br',

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **8**, 383.

² *Z. anorg. Chem.* **33**, 197.

³ *Z. anorg. Chem.* **39**, 428.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **43**, 356.

SCN', J', welche vom Chlor zum Jod ansteigt. Dem Jodion schliesst sich noch das Cyanion an, welches, als Einzelion sehr schwach, den Komplexverbindungen die grösste Stabilität verleiht.

Ob zwischen den Doppelverbindungen der Metallrhodanide und der Haloide auch kristallographische Beziehungen beständen (bei den einfachen Rhodaniden ist es nicht der Fall), sollte eine inzwischen erschienene Arbeit von HUGO,¹ der im mineralogischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Professor BUSZ die von uns erhaltenen Verbindungen ausführlich untersucht hat, entscheiden. Wir werden auf diese Arbeit im experimentellen Teil zurückkommen.

Die Berechtigung der WERNERSchen Koordinationstheorie für die Systematik von Additionsprodukten und Doppelsalzen ist bisher hauptsächlich für die Halogenverbindungen erwiesen worden. WERNER² selbst hat in einer Arbeit über Chlorosalze, PFEIFFER³ in der daran anschliessenden Arbeit über die Halogenosalze im allgemeinen gezeigt, dass, von wenigen Ausnahmen abgesehen, das WERNERSche System den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Für die Rhodanosalze, soweit sie das Rhodan im Anion enthielten, hat der eine von uns dies gleichfalls zeigen können.⁴

Wenn nun die Rhodanverbindungen in bezug auf Darstellung, Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung so grosse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Halogenverbindungen zeigten, so musste man annehmen, dass auch für die Systematik dieser Verbindungen dieselben Prinzipien maßgebend seien, wie für die Halogenosalze, dass also auch sie sich dem WERNERSchen System ohne Schwierigkeit würden einfügen lassen. Diese Tatsache auch für die Rhodanverbindungen mit organischen Basen nachzuweisen, galt als eine der Aufgaben vorliegender Arbeit.

Dieselbe behandelt im wesentlichen die Additionsprodukte und Doppelsalze, welche die Rhodanide der zweiwertigen Schwermetalle: Kadmium, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink mit den vier organischen Basen: Pyridin, Chinolin, Anilin, Phenylhydrazin, aufweisen.

Die vier vorgenannten Basen wurden aus dem Grunde ausgewählt, um zu entscheiden, ob das Molekulargewicht tatsächlich, wie

¹ *Centrbl. f. Mineralogie* **1905**, 289—308. 321—332.

² *Z. anorg. Chem.* **19**, 158.

³ *Z. anorg. Chem.* **31**, 191.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **37**, 433.

es nach den Versuchen von REITZENSTEIN¹ beim Pyridin und Chinolin zu sein schien, bestimmd ist für die Bildung der Maximaltypen, oder ob konstitutive Einflüsse maßgebend sind.

Experimenteller Teil.

A. Verbindungen der Metallrhodanide und -haloïde mit Pyridin.

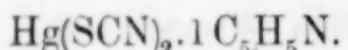
Wenn bei der Bearbeitung vorliegenden Stoffes an erster Stelle die Verbindungen der Metallrhodanide mit Pyridin erledigt wurden, so geschah dies hauptsächlich aus dem Grunde, weil der größte Teil der Additionsprodukte, sowie einige Doppelsalze bereits von H. GROSSMANN² dargestellt und beschrieben worden sind, und es daher zweckmäßig erschien, zunächst durch Darstellung der noch fehlenden hierher gehörenden Verbindungen diese Reihe zu vervollständigen.

I. Quecksilberverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Quecksilberrhodanid-Pyridin.

Löst man Quecksilberrhodanid in heißem Pyridin und läfst die dickflüssige Masse einige Tage stehen, so erhält man die Mono-pyridinverbindung $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ in farblosen, schön ausgebildeten, durchsichtigen monoklinen Kristallen. Die Analyse ergab die Formel:



Berechnet: 50.64 % Hg, 16.21 % S, 3.55 % N.

Gefunden:³ 50.67 % Hg, 16.13 % S, 3.67 % N.

¹ Z. anorg. Chem. 18, 250.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 559.

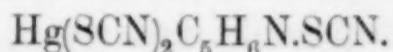
³ Über die genauen Analysenresultate; vergl. HÜNSELER, Dissertation, (Leipzig-Borna), 1905.

Die Pyridinbestimmung wurde nach dem Verfahren von LANG, (Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1578), titrimetrisch ausgeführt, indem die Base durch Kochen mit Kalilauge ausgetrieben, in Normalsalzsäure aufgefangen und mit $\frac{1}{2}$ Normalkalilauge bis zum Eintritt der Übergangsfarbe, unter Verwendung von Methylorange als Indikator, titriert wurde. Das Verfahren gibt durchaus befriedigende Resultate.

Die Rhodanbestimmungen wurden entweder durch Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und Bestimmung derselben als Baryumsulfat ausgeführt, oder wo dies möglich war, durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normalsilbernitrat.

2. Pyridinium-Quecksilberrhodanid.¹

Das Additionsprodukt löst sich beim Erhitzen mit einer nicht zu verdünnenden Rhodanwasserstoffsäure² glatt auf, scheidet jedoch bald ein dickes Öl ab, das bei einem Stehen in der Kälte zu einer weißen Masse von kristallinischem Gefüge erstarrt. Zu demselben Salze gelangt man beim Auflösen von Quecksilberrhodanid in einer wässrigen Lösung von Pyridiniumrhodanid.

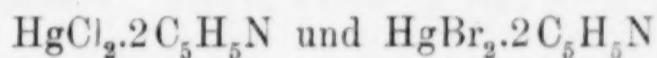


Hierfür:

Berechnet: 44.05 % Hg, 21.15 % S, 3.08 % N.

Gefunden: 44.17 % Hg, 21.20 % S, 3.18 % N.

Da Doppelverbindungen der Quecksilberhaloide mit Pyridiniumsalzen nur wenig bekannt sind, wurden dieselben zum Vergleich mit dem entsprechenden Rhodandoppelsalze dargestellt. In gleicher Weise wie dieses erhält man dieselben beim Auflösen der Additionsprodukte



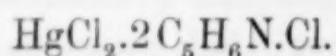
¹ Die Nomenklatur der Additionsprodukte wurde durch Anhägung des Namens der organischen Base an den des anorganischen Salzes gebildet, während nach dem Vorschlage von GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 559, für die Doppelverbindungen die Namen Pyridinium, Chinoliniumsalze usw. gewählt wurden. Leider ist in der Huaschen Arbeit die frühere, abweichende Nomenklatur benutzt worden.

² Darstellung der Rhodanwasserstoffsäure. Nach den Angaben von HERMES, *Journ. prakt. Chem.* **97**, 465, stellt man Rhodanwasserstoffsäure am besten durch Zerlegen von Quecksilberrhodanid mit Schwefelwasserstoff dar, indem man Quecksilberrhodanid in Wasser suspendiert und so lange Schwefelwasserstoff einleitet, bis die Flüssigkeit dauernd darnach riecht. Durch Einleiten von Kohlensäure vertreibt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff. Die Darstellung der Säure durch Destillation von Rhodankalium mit Schwefelsäure, wie sie unter anderem BERZELIUS, *Schweigg. Journ.* **31**, 42, angibt, ist nach den Untersuchungen von HERMES nicht empfehlenswert, da die Ausbeute sehr schlecht und die erhaltene Säure unrein ist. Abweichend von diesen beiden Methoden stellten wir die Rhodanwasserstoffsäure stets durch Umsetzen molekularer Mengen von Baryumrhodanid mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt dar und erhielten je nach Anwendung verdünnter oder konzentrierter Lösungen der beiden Komponenten eine Säure von 5—12 %. Diese Darstellungsweise führt vor allem schnell zum Ziele und zeichnet sich außerdem gegen die vorhin genannten Methoden durch ihre größere Billigkeit und bessere Haltbarkeit der erhaltenen Säure aus; denn die 12 %ige Säure hält sich stets einige Wochen und zersetzt sich auch dann nur in geringem Maße, wodurch übrigens die Brauchbarkeit derselben keineswegs beeinträchtigt wird.

in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren; aus der Lösung kristallisieren das Chlor- und Bromdoppelsalz in Gestalt lang prismatischer, durchsichtiger, trikliner Kristalle aus, während das Jod-salz in langen, feinen Nadeln von hellgelber, glänzender Farbe und äußerst feiner Struktur ausfällt. Bei der Darstellung hat man darauf zu achten, dass die Verbindungen aus möglichst verdünnten Lösungen langsam auskristallisieren, weil verschiedene Male die Beobachtung gemacht wurde, dass bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmafsregeln das Additionsprodukt unzersetzt ausfiel.¹

b) Haloide.

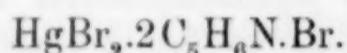
1. Pyridinium-Merkurichlorid.



Hierfür:

Berechnet: 39.89 % Hg, 5.59 % N.
Gefunden: 39.70 % Hg, 5.37 % N.

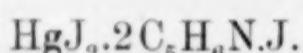
2. Pyridinium-Merkuribromid.



Hierfür:

Berechnet: 29.45 % Hg, 4.12 % N.
Gefunden: 29.33 % Hg, 4.29 % N.

3. Pyridinium-Merkurijodid.



Hierfür:

Berechnet: 23.08 % Hg, 3.23 % N.
Gefunden: 23.28 % Hg, 3.37 % N.

Ferner wurde noch eine Anzahl von komplexen Pyridinium-Merkurisalzen mit gemischem Anion dargestellt, die sich sicherlich noch leicht werden vermehren lassen. Sie entstehen leicht beim Lösen von Quecksilberhaloiden in den wässerigen Lösungen von Pyridiniumsalzen. Besonders bemerkenswert ist das Chlorojodid $2\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_6\text{N.Cl}$, welches bei der Einwirkung von Quecksilberjodid auf Pyridiniumchlorid entsteht; die warme Lösung trübt sich schnell

¹ Über die kristallographischen Messungen, s. HUGO I. c.

beim Abkühlen, da das Chlorojodid sich als Öl ausscheidet, welches bald kristallinisch erstarrt. Vierseitige monokline Prismen, die zu einer Kristalldruse zusammengewachsen waren. Während man Alkaliquecksilber-Bromochloride und -Jodobromide u.s.w. wohl kennt, gelingt es nicht, mit Ausnahme der Verbindung $HgJ_2 \cdot CsCl^1$ ein Chlorojodid eines anderen Alkalimetalls in festem Zustande zu isolieren. Man sieht auch hier wieder aus der leichten Bildungsweise der Pyridiniumverbindung die besondere Wirkung des Pyridiniumrestes für die Isolierung von Komplexen.

4. Pyridinium-Merkurichlorobromid.



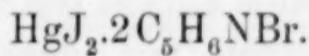
Farblose, langprismatische, monokline Kristalle in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Hierfür:

Berechnet: 42.10 % Hg, 2.95 % N.
Gefunden: 41.77, 41.98 % Hg, 2.79 % N.

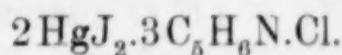
5. Pyridinium-Merkuribromoijodid.

Gelbe, nicht sehr deutliche Kristalle, in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser scheidet HgJ_2 ab.



Berechnet: 25.93 % Hg, 3.62 % N.
Gefunden: 26.64 % Hg, 3.45 % N.

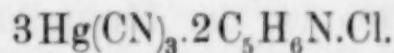
6. Pyridinium-Merkurichloroijodid.²



Berechnet: 32.01 % Hg, 3.35 % N.
Gefunden: 33.30 %, 32.84 % Hg, 3.20 %, 3.44 % N.

7. Pyridinium-Merkurichlorocyanid.

Langprismatische, kleine monokline Kristalle, dem Bromochlorid im Verhalten ähnlich.



¹ WELLS, Z. anorg. Chem. 2, 402.

² Die aus jodhaltigen Quecksilberlösungen erhaltenen Werte waren, wie stets zu hoch; vergl. WELLS I. c.

Berechnet: 60.81 % Hg, 2.85 % N.
Gefunden: 60.27 %, 60.58 % Hg, 2.96 % N.

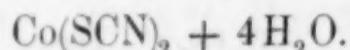
Wie bereits erwähnt, stellen diese Verbindungen nicht die allein möglichen Kombinationen vor. Eine Vollständigkeit war hier auch keineswegs beabsichtigt. Gemischte Pyridiniumrhodanomerkursalze zu erhalten, gelang bisher nicht. Zwar löst sich $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Pyridiniumchlorid und -bromid, die Lösungen ergeben jedoch keine gut kristallinischen Verbindungen. Dagegen ist bereits früher ein Pyridiniumrhodanocyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{SCN}$ ¹ beschrieben worden, welches sich in der Zusammensetzung und den Eigenschaften den Alkaliverbindungen anschließt.

II. Kobaltverbindungen.

1. Kobaltrhodanid - Tetrapyridin.

SAND² hat diese Verbindung dargestellt und beschrieben. Man erhält sie beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Kobaltrhodanid mit der molekularen Menge Pyridin. Unter starker Wärmeentwicklung fällt sofort ein hellrosagefärbtes Salz aus, das, aus heißem Pyridin umkristallisiert, in einheitlichen, zart rosagefärbten Nadeln erhalten wird.

Die Analyse bestätigte die Formel von SAND: $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 4\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$. Kobaltrhodanid erhielten wir durch Umsetzen molekularer Mengen von Kobaltsulfat mit Baryumrhodanid. Die anfangs hellrote Lösung wird beim Eindampfen allmählich dunkelblau, und nach einem Stehen im Vakuum scheiden sich glänzende, weinrote Kristalle des rhombischen Systems ab, denen gemäß Analyse die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zukommt.



Berechnet: 23.88 % Co, 25.91 % S, 29.12 % H_2O .
Gefunden: 24.00 % Co, 25.88 % S, 28.84 % H_2O .

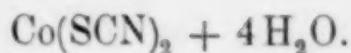
Läßt man die Kristalle einige Zeit an der Luft liegen, so werden sie allmählich schmutzigbraun und undurchsichtig. ROSENHEIM und COHN³ erhielten bei der Darstellung des Kobaltrhodanids

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 1258.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1443.

³ Z. anorg. Chem. 27, 284.

stets tiefdunkel violette Kristalle von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

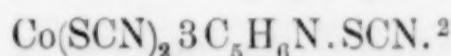


2. Tripyridinium - Kobaltrhodanid.

Man erhält dieses Doppelsalz in regelmäsig ausgebildeten, dunkelblauen Kristallen des monoklinen Systems, wenn man die wässerigen Lösungen von Kobaltrhodanid und Pyridiniumrhodanid zusammenbringt. Die Resultate der kristallographischen Untersuchung des Salzes sind folgende:

$$\begin{aligned}\text{Achsenverhältnis} &= a : b : c = 0.8747 : 1 : 0.8590 \\ \beta^1 &= 45^\circ 5' 9''\end{aligned}$$

Die Verbindung zeigt deutlich Pleochroismus (violettblau).



Berechnet: 10.00 % Co, 27.19 % S, 7.14 % N.

Gefunden: 10.08 % Co, 26.90 % S, 6.95 % N.

Merkwürdig ist die Zusammensetzung dieses Pyridiniumsalzes, welches von den Alkalosalzen vom Typus $\text{R}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 + \text{aq}$. abweicht. Es gelingt übrigens, auch eine in blauen Nadeln kristallisierende Dipyrnidiumverbindung zu erhalten. Im Verhalten gegen Wasser zeigen alle komplexen Kobaltrhodaniddoppelsalze das gleiche Verhalten. In konzentrierter wässriger und in alkoholischer Lösung blau gefärbt, werden sie durch viel Wasser in die Komponenten gespalten, wobei die rosa Färbung des Kobaltoions auftritt.

III. Nickelverbindungen.

1. Nickelrhodanid - Tetrapyridin.

Das Additionsprodukt des Nickelrhodanids mit Pyridin erhielt GROSSMANN³ beim Versetzen der wässerigen Lösung von Nickel-

¹ Mit „ β “ ist der Neigungswinkel bezeichnet, den die a -Achse mit der Hauptachse = c bildet und zwar ist immer der spitze Winkel angegeben. Die kristallographischen Angaben entnehmen wir der Arbeit von Hugo; vergl. dort die einzelnen Messungen.

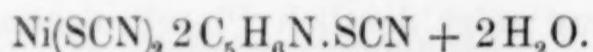
² Die Metalle der einzelnen Verbindungen wurden mit Ausnahme von Quecksilber, Eisen und Zink als Metallsulfate bestimmt. Man erreicht dies durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, Zerstören der organischen Substanz durch Glühen und nochmaliges Abrauchen. Diese Bestimmungsmethode liefert recht befriedigende Werte.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 559.

rhodanid mit überschüssigem Pyridin als hellblauen, kristallinischen Niederschlag, der aus Alkohol oder Pyridin umkristallisiert, in glänzenden, monoklinen Nadeln von der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten wird.

2. Dipyridinium - Nickelrhodanid.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Nickelrhodanid mit der molekularen Menge Pyridiniumrhodanid und engt die dunkelgrüne Lösung auf dem Wasserbade ziemlich stark ein, so scheidet sich beim Erkalten ein hellgrüngefärbtes Aggregat von halbkugelig gewölbten Kristallen ab; in Wasser und Alkohol sind diese leicht löslich und daraus unzersetzt umkristallisierbar.



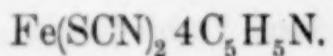
Berechnet: 12.05 % Ni, 26.32 % S, 5.76 % N.

Gefunden: 11.88 % Ni, 26.29 % S, 5.71 % N.

IV. Ferroverbindungen.

1. Ferrorhodanid - Tetrapyridin.

Man erhält diese Verbindung am einfachsten beim Versetzen einer heißen, ziemlich konzentrierten Ferrorhodanidlösung —, die sich nach CLAUS¹ durch Lösen von Eisendraht oder Eisennägeln in Rhodanwasserstoffsäure leicht darstellen lässt — mit überschüssigem Pyridin; es scheidet sich sofort ein gelbgrüner Niederschlag aus, der aus mikroskopisch kleinen, prismatischen Nadeln besteht, die sich an der Luft in kurzer Zeit unter Oxydation braun färben. Wegen dieser sehr leichten Oxydierbarkeit und der fortwährenden Pyridinabgabe war es anfangs nicht möglich, übereinstimmende Analysenresultate zu erhalten. Nachdem jedoch das Salz aus heißem Pyridin umkristallisiert und nach scharfem Absaugen im Vakuum über Pyridin getrocknet worden war, bildeten sich hellgelbgefärbte, glitzernde Kristalle von prismatischer Gestalt, die sich auch längere Zeit unzersetzt aufbewahren ließen.



Berechnet: 11.44 % Fe, 13.13 % S, 11.50 % N.

Gefunden: 11.34 % Fe, 13.12 % S, 11.17 % N.

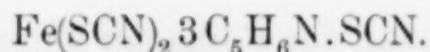
¹ Ann. 99, 48.

2. Tripyridinium - Ferrorhodanid.

Das Eisendoppelsalz erhält man in ähnlicher Weise wie die übrigen Doppelverbindungen in regelmässigen, messbaren Kristallen des monoklinen Systems, wenn man eine Lösung von Ferrorhodanid mit Pyridiniumrhodanid versetzt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich gelbgefärbte Kristalle ab, die bei längerem Liegen an der Luft infolge oberflächlicher Oxydation eine rote Farbe annehmen. Die kristallographische Messung hatte folgendes Ergebnis:

$$\text{Achsenverhältnis} = a : b : c = 0.8865 : 1 : 0.8655 \\ \beta = 44^\circ 41' 50''$$

Aus diesen Werten geht hervor, dass das Eisendoppelsalz isomorph ist mit dem vorher beschriebenen Kobaltdoppelsalz.



Berechnet: 9.52 % Fe, 27.33 % S, 7.18 % N.
Gefunden: 9.38 % Fe, 27.13 % S, 7.28 % N.

Von den Alkaliferrorhodaniden ROSENHEIMS und COHNS¹ unterscheidet sich diese Verbindung durch ihre Zusammensetzung, geringere Löslichkeit und grössere Beständigkeit sehr erheblich.

V. Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid - Tetrapyridin.
2. Manganrhodanid - Dipyridin.

Beide Verbindungen wurden von GROSSMANN² beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Manganrhodanid mit der molekularen Menge Pyridin in Gestalt glänzender, monokliner Prismen erhalten. Gemäss Analyse kommt ihnen die Zusammensetzung: $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ und $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ zu.

3. Tripyridinium - Manganrhodanid.

Was die Darstellungsweise dieses Doppelsalzes angeht, so entspricht sie in jeder Hinsicht der beim Kobalt - Nickel - und Eisen-doppelsalz. Auch hier erhält man regelmässig ausgebildete, farb-

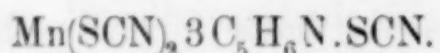
¹ Z. anorg. Chem. 27, 284.

² l. c.

lose Kristalle des monoklinen Systems. Die kristallographische Messung derselben ergab folgende Resultate:

$$\text{Achsenverhältnis } a : b : c = 0.8751 : 1 : 0.8671 \\ \beta = 45^\circ 39' 5''.$$

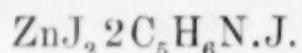
Auch dieses Doppelsalz zeigt Isomorphismus mit den Doppelverbindungen, welche Kobalt- und Ferrorhodanid mit Pyridin bilden.



Berechnet: 9.39 % Mn, 27.37 % S, 7.19 % N.
Gefunden: 9.44 % Mn, 27.24 % S, 6.96 % N.

VI. Pyridiniumzinkjodid.

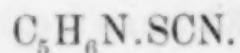
Zur Vervollständigung der Reihe der Zinkpyridiniumsalze $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{Cl}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{Br}$ und $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{SCN}$ wurde obiges Doppeljodid neu dargestellt. Man erhält dasselbe durch Auflösen des Additionsproduktes $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ in Jodwasserstoffsäure. Nach starkem Eindampfen fallen allmählich bei kurzem Stehen im Eisschrank gelbgefärbte Kristalle in Gestalt monokliner Säulchen aus.



Berechnet: 8.92 % Zn, 3.83 % N.
Gefunden: 8.81 % Zn, 3.70 % N.

VII. Pyridiniumrhodanid.

In ähnlicher Weise wie die Verbindungen des Pyridins mit den Halogenwasserstoffsäuren, erhält man auch dieses Salz beim Eindampfen molekularer Mengen von Pyridin und Rhodanwasserstoffsäure; bei starkem Einengen auf dem Wasserbade bildet sich allmählich eine sirupartige Masse, aus der sich bei mehrtätigem Stehen im Vakuum glashelle, geruchlose, sehr hygrokopische Kristalle abscheiden, die plattenförmig zusammengewachsen sind. In Wasser sind sie unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich.



Berechnet: 23.21 % S, 10.16 % N.
Gefunden: 22.93 % S, 9.68 % N.

Übersicht über die Verbindungen der Metallrhodanide
und Metallhaloide mit Pyridin.

I. Additionsprodukte.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹ $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁵	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²	$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ³ $\text{CdBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁶	$\text{CdJ}_2 \cdot 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁴ $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁷ $\text{CdJ}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁸
Quecksilber	$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ *	$\text{HgCl}_2 \cdot 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁹	$\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁰	$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹¹
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹²	$\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹³ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁴ $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁵ $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁶	$\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁷	
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁷	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁸	$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁹ $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁰	
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ *	$\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} +$ $2\text{H}_2\text{O}$ ²¹		
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²² $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁵	$\text{MnCl}_2 \cdot 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²³ $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁶	$\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁴ $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁷	
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁸ $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ³²	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁹	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ³⁰	$\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ³¹

^{1 5 9 22 25 27 28 30 32} GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 559. — ^{2 4 9 29} LANG,
Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 1578. — ^{3 19} VARET, *Compt. rend.* **112**, 390. — ^{6 20} Ebend.
124, 1156. — ⁸ Ebend. **115**, 469. — ³¹ Ebend. **112**, 622. — ^{13 14 15 16 21} REITZENSTEIN, *Z.
anorg. Chem.* **18**, 253. — ^{10 11} GROSS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 205. — ¹² SAND, *Ber.
deutsch. chem. Ges.* **36**, 443. — ^{23 26} PINKUSSOHN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 388. — ²⁴ MEYER,
Z. anorg. Chem. **22**, 183. — ³³ GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1253. — * Verfasser.

II. Doppelsalze.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$[\text{Cd}(\text{SCN})_3]\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ ¹	$[\text{CdCl}_3]\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ ²	$[\text{Cd} < \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}] (\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ³	
Quecksilber	$[\text{Hg}(\text{SCN})_3]\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ *	$[\text{HgCl}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ *	$[\text{HgBr}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ *	$[\text{HgJ}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ *
Kobalt	$[\text{Co}(\text{SCN})_1](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3$ *	$[\text{CoCl}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ⁵	$[\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}] (\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ¹¹	
Nickel	$[\text{Ni} < \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{SCN})_4 \end{smallmatrix}] (\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ *	$[\text{NiCl}_3]\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ ⁴ $[\text{NiCl}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ⁵		
Eisen	$[\text{Fe}(\text{SCN})_5](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3$ *			
Mangan	$[\text{Mn}(\text{SCN})_5](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3$ *	$[\text{MnCl}_3]\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ ⁶ $[\text{MnCl}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ⁷		
Zink	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ⁸	$[\text{ZnCl}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ⁹	$[\text{ZnBr}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ ¹⁰	$[\text{ZnJ}_4](\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ *

^{1 2 3 8 10} GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 559. — ^{4 5} REITZENSTEIN, *Z. anorg.
Chem.* **11**, 254 u. **18**, 253. — ^{6 7} PINKUSSOHN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 388. — ⁹ LANG, *Ber.
deutsch. chem. Ges.* **21**, 1578. — ¹¹ GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1253. — * Verfasser.

Wie vorstehende Tabellen zeigen, bietet das WERNERSche System zur Klassifizierung nicht nur der Additionsprodukte, sondern auch der Doppelsalze ein vorzügliches Mittel. Bei letzteren ist der Pyridiniumrest „ C_5H_6N “ direkt vergleichbar den Kationen K , NH_4 , während man sich den Säurerest „ SCN “ direkt mit dem Metallatom verbunden denkt, ähnlich wie in den Verbindungen: $[Co(NO_2)_6]K_3$ oder $[Fe(CN)_6]K_4$. Bei zweiwertigen Metallen ist also der Maximaltypus erreicht bei Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung: $[MeX_6]R_4$, in der X den Säurerest, R die organische Base bezeichnet.

Während bei den Additionsprodukten die Zahl 4 das Maximum der Pyridinmoleküle bedeutet, die sich an zweiwertige Metallrhodanide anlagern, wird bei den Doppelsalzen die Zahl 5 häufig erreicht.

B. Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Chinolin.

Die Verbindungen der Metallrhodanide mit Chinolin, die schon durch ihre höchst mannigfache, molekulare Zusammensetzung Interesse erregen, wurden ganz besonders aus dem Grunde wertvoll, weil die gut kristallisierten Doppelsalze durch Vergleichung mit den gleichfalls messbaren, analogen Doppelverbindungen der Metallhaloide mit Chinoliniumhaloiden gestatteten, wichtige Schlüsse aus der Kristallform der beiderseitigen Salze zu ziehen. Es zeigte sich nämlich, dass sowohl die einzelnen Vertreter der Rhodan- wie der Halogenverbindungen unter sich vollkommen isomorph sind, dass aber auch die Rhodan- und Halogenverbindungen gegenseitig isomorphe Struktur zeigen. Infolge dieses Verhaltens kann die grosse Ähnlichkeit zwischen den Rhodan- und Halogendoppelsalzen auch kristallographisch als erwiesen betrachtet werden. Da die Doppelverbindungen der Metallhaloide mit Chinoliniumhaloiden nur wenig untersucht sind, wurden dieselben zum Vergleich mit den entsprechenden Rhodandoppelsalzen, von den vier Metallen Kadmium, Quecksilber, Zink und Kobalt dargestellt.

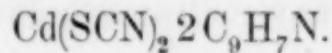
I. Kadmiumverbindungen.

a) Rhodanide.

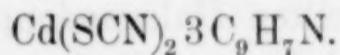
1. Kadmiumrhodanid - Dichinolin.
2. Kadmiumrhodanid - Trichinolin.

Die den Haloidsalzen entsprechenden Chinolinadditionsprodukte des Kadmiumrhodanids (vergl. die am Ende dieses Abschnittes fol-

gende Literaturübersicht) erhält man beim Versetzen molekularer Mengen von Kadmiumrhodanid in wässriger Lösung mit einer alkoholischen Chinolinlösung; beim Umrühren scheidet sich sofort ein weisslich-gelber, kristallinischer Stoff ab, der aus mikroskopisch kleinen, prismatischen Säulchen besteht. Es existieren nur die beiden oben genannten Verbindungen, da es niemals gelang, ein Mono- oder Tetrasalz zu erhalten. Beide Verbindungen sind in Alkohol und Äther auch beim Erhitzen nahezu unlöslich, während sie sich in verdünnten Säuren ziemlich leicht lösen.



Berechnet: 23.22 % Cd, 13.17 % S.
Gefunden: 23.30 % Cd, 13.25 % S.

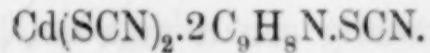


Berechnet: 18.25 % Cd, 10.41 % S.
Gefunden: 18.30 % Cd, 10.51 % S.

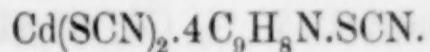
3. Dichinolinium - Kadmiumrhodanid.

4. Tetrachinolinium - Kadmiumrhodanid.

Wie die Pyridiniumverbindungen erhält man auch die Chinolindoppelsalze der Metallrhodanide am einfachsten beim Zusammenbringen molekularer Mengen Chinoliniumrhodanid und Metallrhodanid, beide in wässriger Lösung. Im vorliegenden Falle bildet sich zuerst ein gelblichgefäßtes Öl, das jedoch nach kurzem Stehen in der Kälte zu einer weissen, undurchsichtigen Kristallmasse erstarrt. Diese lässt sich leicht aus Alkohol umkristallisieren, und es bilden sich dann durchsichtige, monokline Kristalle, die sich an der Luft sofort weisslich trüben. In Wasser und Alkohol sind die beiden Salze, die sich in bezug auf Darstellung und Verhalten vollkommen gleichen, beim Erhitzen leicht löslich, während sie in Äther nahezu unlöslich sind.



Berechnet: 18.58 % Cd; 21.20 % S.
Gefunden: 18.53 % Cd; 20.89 % S.



Berechnet: 11.45 % Cd; 19.60 % S.
Gefunden: 11.74 % Cd; 19.57 % S.

b) Haloide.

1. **Dichinolinium-Kadmiumbromid.**

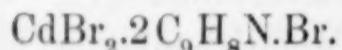
Bisher war nur das Monochinoliniumkadmiumchlorid $CdCl_2C_9H_8NCl + H_2O^1$ bekannt. Die Zusammensetzung der neu dargestellten Doppelbromide und Jodide entspricht derjenigen des ersten Doppelrhodanids.

Das Additionsprodukt, welches Kadmiumbromid mit Chinolin bildet und die Zusammensetzung $CdBr_2 \cdot 2C_9H_7N$ hat, löst sich beim Erwärmen glatt in verdünnter Bromwasserstoffsäure; nach kurzem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Doppelsalz in Gestalt durchsichtiger, farbloser Kristalle des monoklinen Systems ab. In sehr regelmäfsig ausgebildeter Form erhält man dieses sowie die übrigen von mir dargestellten Halogendoppelsalze, wenn man den ersten Ansatz, der sich bildet, abfiltriert und die Mutterlauge so dann ein wenig einengt. Das Resultat der kristallographischen Messung ist folgendes:

Kristallsystem = monoklin

$a : b : c = 1.2160 : 1 : 2.0298$.

$\beta = 65^\circ 50' 43''$

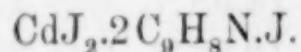


Berechnet: 16.23 % Cd; 46.20 % Br.

Gefunden: 16.03 % Cd; 46.02 % Br.

2. **Dichinolinium-Kadmiumjodid.**

Auch dieses Doppelsalz erhält man beim Auflösen des Additionsproduktes, welches Kadmiumjodid mit Chinolin bildet und die Zusammensetzung $CdJ_2 \cdot 2C_9H_7N$ hat, in Jodwasserstoffsäure. Aus der Lösung scheidet sich ein schwefelgelber, kristallinischer Niederschlag ab, der auch beim Umkristallisieren aus Alkohol keine messbaren Kristalle liefert; ebensowenig erhält man solche beim Einengen der Mutterlauge.



Berechnet: 12.77 % Cd; 57.67 % J.

Gefunden: 12.43 % Cd; 57.69 % J.

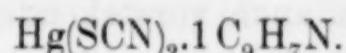
¹ WILLIAMS, J. 1855. 521.

II. Quecksilberverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Quecksilberrhodanid-Chinolin.

Quecksilberrhodanid löst sich in einer alkoholischen Lösung von Chinolin glatt auf. Beim Erkalten scheiden sich allmählich farblose Kristalle von regelmäfsiger Gestalt ab.

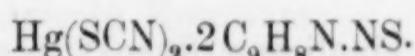


Berechnet: 44.96 % Hg, 14.39 % S.

Gefunden: 44.71 % Hg, 14.22 % S.

2. Dichinolinium-Quecksilberrhodanid.

In einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Chinoliniumrhodanid löst sich Quecksilberrhodanid beim Erhitzen auf. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen über Eis zu einem Kristallbrei erstarrt, der aus mikroskopisch kleinen Prismen besteht. Außerdem bilden sich aus der über dem Öl stehenden wässerigen Lösung weisse, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte prismatische Nadeln; messbare Kristalle vermochten wir jedoch nicht zu erhalten. In Alkohol löst sich das Doppelsalz glatt auf, ebenso in Wasser und Äther beim Erwärmen.

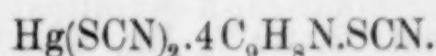


Berechnet: 28.91 % Hg, 18.51 % S.

Gefunden: 29.25 % Hg, 18.29 % S.

3. Tetrachinolinium-Quecksilberrhodanid.

In bezug auf Darstellung, Aussehen und Verhalten ist dieses Doppelsalz vollkommen analog der im vorhergehenden beschriebenen Di-Verbindung, so dass auf diese verwiesen werden kann. Auf ein Molekül Quecksilberrhodanid nimmt man hier vier Moleküle Chinoliniumrhodanid.



Berechnet: 18.73 % Hg, 17.99 % S.

Gefunden: 18.51 % Hg, 18.23 % S.

b) Haloide.

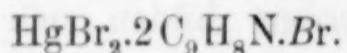
Von den Halogenverbindungen war bisher nur das von BORSBACH¹ dargestellte Salz $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{NCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ bekannt. Das Brom- und Joddoppelsalz wurden neu dargestellt.

1. **Dichinolinium-Quecksilberbromid.**

In ähnlicher Weise, wie die Doppelsalze der Kadmiumhaloide mit Chinolin, erhält man auch vorstehende Doppelverbindung beim Auflösen des Additionsproduktes, welches Quecksilberbromid mit Chinolin bildet, in Bromwasserstoffsäure. Auch bei diesem Bromdoppelsalz scheiden sich sehr schöne Kristalle von fächeriger Struktur ab; man erhält dieselben in messbarer Form von äußerst zierlicher und empfindlicher Struktur, wenn man die vom ersten Anschuß abfiltrierte Mutterlauge ein wenig einengt.

Kristallsystem = monoklin.

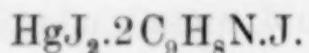
Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.2138:1:1.1943$
 $\beta = 49^\circ 8' 4''$



Berechnet: 25.67 % Hg, 41.00 % Br.
Gefunden: 25.38 % Hg, 40.87 % Br.

2. **Dichinolinium-Quecksilberjodid.**

Das Additionsprodukt, welches Quecksilberjodid mit Chinolin bildet und das die Zusammensetzung $\text{CdJ}_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ hat, löst sich ziemlich schwer in Jodwasserstoffsäure; nach kurzer Zeit fällt aus der Lösung ein schwefelgelber, kristallisierter Niederschlag aus, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht und aus dem, analog wie bei dem entsprechenden Kadmiumdoppelsalz, auch durch mehrmaliges Umkristallisieren keine messbaren Formen erhalten werden konnten.



Berechnet: 20.69 % Hg, 52.43 % J.
Gefunden: 20.87 % Hg, 52.11 % J.

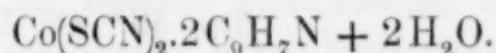
¹ Ber. deutsch chem. Ges. 23, 431.

III. Kobaltverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Kobaltrhodanid-Dichinolin + $2\text{H}_2\text{O}$.

Bringt man alkoholische Lösungen von Kobaltrhodanid und Chinolin unter Erhitzen zusammen, so bildet sich eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten des Alkohols allmählich das Additionsprodukt in Gestalt regelmäsig ausgebildeter, dunkelblauer, glänzender Kristalle ausscheidet, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.



Berechnet: 12.57 % Co, 13.66 % S.

Gefunden: 12.36 % Co, 13.49 % S.

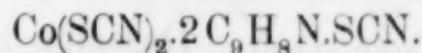
2. Dichinolinium-Kobaltrhodanid.

Man erhält dieses Doppelsalz auf analoge Weise wie die entsprechenden Kadmiumdoppelverbindungen beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Kobaltrhodanid und Chinoliniumrhodanid. Die anfangs dunkelblaue, klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit, und bald scheiden sich dann dunkelblaue, glänzende Kristalle von prismatischer Gestalt ab, die nach der c-Achse gestreckt sind. In Wasser lösen sie sich beim Erhitzen glatt mit rosa Farbe, in Alkohol sofort mit dunkelblauer Farbe. Die kristallographische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 0.7458:1:0.7560$

$\beta = 48^\circ 55' 54''$



Berechnet: 10.70 % Co, 23.25 % S.

Gefunden: 10.60 % Co, 23.02 % S.

b) Haloide.

1. Dichinolinium-Kobaltchlorid + $2\text{H}_2\text{O}$.

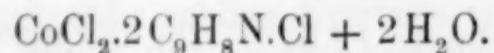
Wie die übrigen Halogen-Doppelverbindungen stellt man auch dieses Doppelsalz am einfachsten durch Lösen des Additionsproduktes $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ in verdünnter Salzsäure dar. Die zuerst hellrosa

gefärbte Lösung wird bei starkem Einengen auf dem Wasserbade dunkelblau, und nach kurzem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in Gestalt grasgrüner, tafeliger Kristalle ab, die, obgleich sie in ihrem äusseren Habitus vollständig verschieden sind von den analogen Doppelverbindungen des Kadmiums und Quecksilbers, doch mit diesen isomorphe Struktur zeigen. Auch sie lösen sich sofort in Wasser mit hellrosa, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe. Die kristallographische Messung ergab folgendes Resultat:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.1924:1:1.2011$

$\beta = 49^\circ 49' 30''$.

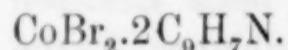


Berechnet: 11.87 % Co, 28.54 % Cl.

Gefunden: 11.79 % Co, 28.30 % Cl.

2. Kobaltbromid-Dichinolin.

Man erhält das Salz beim Versetzen einer alkoholischen Lösung vom Kobaltbromid mit Chinolin unter Erhitzen. Aus der sich bildenden, dunkelblauen Flüssigkeit scheidet es sich beim Verdunsten des Alkohols allmählich in Gestalt regelmässig ausgebildeter, dunkelblauer Kristalle ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.



Berechnet: 12.37 % Co.

Gefunden: 12.66 % Co.

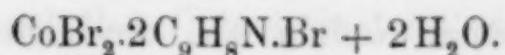
3. Dichinolinium-Kobaltbromid + 2H₂O.

Kobaltbromid bildet mit Chinolin das Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Dasselbe löst sich in verdünnter Bromwasserstoffsäure sofort mit hellrosa Farbe auf; engt man die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade stark ein, so wird sie dunkelblau, und nach kurzem Stehen scheiden sich aus ihr dunkelblaue, glänzende Kristalle ab, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Bei der kristallographischen Untersuchung derselben wurden folgende Werte gefunden:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.2218:1:1.2241$

$\beta = 49^\circ 5' 46''$



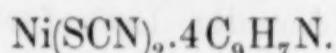
Berechnet: 8.74 % Co, 47.38 % Br.

Gefunden: 8.45 % Co, 47.14 % Br.

IV. Nickelverbindungen.

1. Nickelrhodanid-Tetrachinolin.

Zur Bildung dieses Additionsproduktes versetzt man eine wässrige Lösung von Nickelrhodanid mit einer alkoholischen Chinolinlösung. Aus der dunkelgrünen Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung nach einiger Zeit in Gestalt eines grünen kristallinischen Niederschlages ab. In Wasser und Alkohol löst sich das Produkt beim Erwärmen glatt auf. Eine Verbindung mit weniger als 4 Molekülen Chinolin ist bis jetzt nicht bekannt. Ebenso bestehen nach den Untersuchungen von BORSBACH und REITZENSTEIN keine Additionsverbindungen der Nickelhaloide mit Chinolin.



Berechnet: 8.49 % Ni, 9.27 % S.

Gefunden: 8.48 % Ni, 9.11 % S.

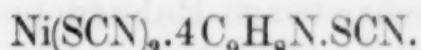
2. Tetrachinolinium-Nickelrhodanid.

Beim Zusammenbringen wässriger Lösungen von Nickelrhodanid und Chinoliniumrhodanid bildet sich zuerst eine vollkommen klare, dunkelgrüne Flüssigkeit, die sich jedoch bald milchig trübt. Nach kurzer Zeit scheiden sich grün gefärbte, zu dichten Büscheln vereinigte Kristalle von fächeriger Struktur ab. In Wasser und Alkohol lösen sie sich beim Erwärmen leicht auf. Die kristallographische Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.1107:1:1.1418$.

$\beta = 50^\circ 6' 44''$



Berechnet: 6.36 % Ni, 20.71 % S.

Gefunden: 6.46 % Ni, 20.60 % S.

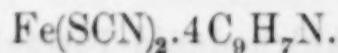
Auch hier existiert keine Verbindung mehr von anderer Zusammensetzung.

V. Ferrooverbindungen.

1. Ferrorhodanid-Tetrachinolin.

Eine mit Chinolin versetzte Ferrorhodanidlösung scheidet bei längerem Stehen im Vakuum allmählich glitzernde, farblose Kristalle

in Gestalt prismatischer Nadeln ab, die sich an der Luft infolge oberflächlicher Oxydation schnell rot färben. In Wasser, Alkohol und Äther sind sie beim Erhitzen leicht löslich. Eine analoge Verbindung der Ferrohaloide mit Chinolin ist in der Literatur nicht beschrieben.

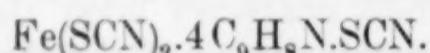


Berechnet: 8.12 % Fe, 9.31 % S.

Gefunden: 8.29 % Fe, 9.47 % S.

2. Tetracholinium-Ferrorhodanid.

Was die Darstellung angeht, so gleicht dieses Doppelsalz vollkommen der oben beschriebenen Nickeldoppelverbindung. Auch hier trübt sich die beim Zusammenbringen von Ferrorhodanid und Choliniumrhodanid erhaltene, schwach rot gefärbte Lösung bald milchig und scheidet nach kurzer Zeit länglich prismatische, glänzende, weinrote Kristalle ab. An der Luft färben sich dieselben nach einiger Zeit schwarzbraun, werden allmählich undurchsichtig, und es erfolgt ein schneller Zerfall der äusseren Kristallform.



Berechnet: 6.04 % Fe, 20.80 % S.

Gefunden: 5.89 % Fe, 20.60 % S.

Aus der kristallographischen Untersuchung ergaben sich folgende Werte:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.1080:1:1.1303$.

$\beta = 50^\circ 21' 33''$.

Wie diese Messungen zeigen, ist das Doppelsalz isomorph mit dem Tetracholinium-Nickelrhodanid, sowie den untersuchten und im Vorhergehenden beschriebenen Haloiddoppelsalzen von Kadmium, Quecksilber und Kobalt, während es nicht isomorph ist mit dem Dicholinium-Kobaltrhodanid. Dieser Unterschied beruht selbstverständlich auf der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen.

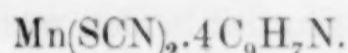
Auch das im Folgenden beschriebene Dicholinium-Zinkrhodanid ist nicht isomorph mit den Tetracholiniumrhodaniden, dagegen wohl mit dem Kobaltsalz. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann vielleicht in folgendem gefunden werden. Bei den Haloiddoppelsalzen ist mit der Verbindung $(\text{MX}_4)\text{R}_2$, wo M das Metall,

X den Haloidrest und R = Chinolinium ist, der Maximaltypus erreicht, gemäfs des bei zweiwertigen Metallen häufigen Unvermögens, Verbindungen vom Maximaltypus $(MX_6)R_4$ zu bilden.¹ Die Gegenwart des Rhodanrestes hingegen erleichtert dies Vermögen, wie aus den Versuchen hervorgeht, und es besteht Isomorphismus zwischen den Maximaltypen der Haloide und der Rhodanide, die selbst voneinander verschieden sind.

VI. Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid-Tetrachinolin.

Manganrhodanid löst sich leicht in einer heißen, alkoholischen Chinolinlösung auf; nach längerem Stehen, am besten in der Kälte, scheiden sich allmählich gelblich-weisse, regelmäfsig ausgebildete Kristalle von flach plattenförmiger Gestalt ab. In Wasser, Alkohol und Äther sind dieselben leicht löslich.



Berechnet: 9.32 % S, 8.00 % Mn.

Gefunden: 9.25 % S, 7.62 % Mn.

2. Tetrachinolinium-Manganrhodanid.

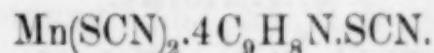
Dieses Doppelsalz wird genau so dargestellt, wie die im Vorhergehenden beschriebenen, so dass auf diese verwiesen werden kann. Die fleischroten, sehr beständigen Kristalle, welche nach kurzer Zeit ausfallen, sind von länglich spießiger Gestalt und nach der *c*-Achse gestreckt. In Wasser, Alkohol und Äther lösen sie sich leicht. Die kristallographische Messung der Kristalle hatte folgendes Ergebnis:

Kristallsystem = monoklin.

$$a:b:c = 1.1025 : 1 : 1.1448$$

$$\beta = 49^\circ 57'.$$

Von diesem Doppelsalz gilt in kristallographischer Hinsicht genau dasselbe, was im Vorhergehenden von dem Eisensalz gesagt wurde.



Berechnet: 5.96 % Mn, 20.82 % S.

Gefunden: 6.16 % Mn, 20.63 % S.

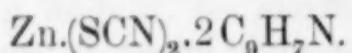
¹ WERNER, Z. anorg. Chem. 3, 267.

VII. Zinkverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Zinkrhodanid-Dichinolin.

Das den Haloidverbindungen entsprechende Zinkrhodanid-chinolin Additionsprodukt entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Zinkrhodanidlösung mit Chinolin. Nach einiger Zeit scheidet es sich in Gestalt einheitlicher, mikroskopischer Nadeln aus. Es löst sich in verdünnten Säuren und Alkohol beim Erhitzen leicht auf, während es sich in Wasser und Äther als nahezu unlöslich erweist.



Berechnet: 14.87 % Zn, 14.58 % S.

Gefunden: 14.70 % Zn, 14.31 % S.

2. Dichinolinium-Zinkrhodanid.

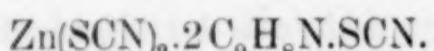
Beim Zusammenbringen der beiden wässerigen, heißen Lösungen von Zinkrhodanid und Chinoliniumrhodanid bleibt die Mischung anfangs klar; schon nach kurzer Zeit beginnt sie sich zu trüben, und bald scheidet sich das Doppelsalz in Gestalt milchig-weisser, prismatischer Nadeln mit deutlicher Endigung ab. Das Prisma ist einfach vierseitig ausgebildet mit der Basis P als Endigung. Das Salz löst sich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkohol glatt auf. Die kristallographische Untersuchung führte zu folgenden Resultaten:

Kristallsystem = monoklin.

$a:b:c = 0.7445 : 1 : ?$

$\beta = ?$

Der Wert der c -Achse war nicht zu bestimmen, da nur die Basis $O P$ und das Prisma ∞P auftreten.



Berechnet: 11.72 % Zn, 22.98 % S.

Gefunden: 11.83 % Zn, 22.60 % S.

b) Haloide.

1. Dichinolinium-Zinkchlorid.

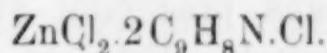
In ähnlicher Weise, wie die Haloiddoppelsalze, welche Kadmium, Quecksilber und Kobalt mit Chinolin bilden, erhält man auch die Zinkhaloid-Doppelverbindungen am einfachsten durch Lösen der

Additionsprodukte in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren. So entsteht das Dichinolinium-Zinkchlorid beim Auflösen des Additionsproduktes von der Zusammensetzung $ZnCl_2 \cdot 2C_9H_7N$ in verdünnter Salzsäure; nach einem Stehen scheiden sich aus der Lösung durchsichtige, messbare Kristalle von lännglich prismatischem, spießigem Habitus ab. Die kristallographische Untersuchung derselben ergab folgende Werte:

Kristallsystem = monoklin.

$$a:b:c = 1.1894 : 1 : 1.1943.$$

$$\beta = 49^\circ 33' 17''.$$



Berechnet: 13.99 % Zn, 30.12 % Cl.

Gefunden: 13.60 % Zn, 30.09 % Cl.

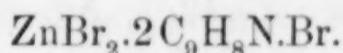
2. Dichinolinium-Zinkbromid.

Löst man das Additionsprodukt von der Zusammensetzung $ZnBr_2 \cdot 2C_9H_7N$ in verdünnter Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich aus der Lösung analog wie bei Dichinolinium-Zinkchlorid, das Doppelsalz nach kurzer Zeit in regelmäßigen Kristallen ab, die in Farbe und Gestalt vollkommen dem oben beschriebenen Chlordoppel-salz gleichen. Bei der kristallographischen Untersuchung wurden folgende Werte gefunden:

Kristallsystem = monoklin.

$$a:b:c = 1.2224 : 1 : 1.2252.$$

$$\beta = 48^\circ 45' 13''.$$



Berechnet: 10.12 % Zn, 49.57 % Br.

Gefunden: 9.91 % Zn, 49.94 % Br.

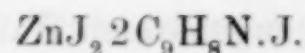
3. Dichinolinium-Zinkjodid.

Was Darstellung und Aussehen dieses Doppelsalzes angeht, so verhält es sich vollkommen analog den vorhin beschriebenen Verbindungen. Auch hier fallen aus der Lösung des Additionsproduktes von der Zusammensetzung $ZnJ_2 \cdot 2C_9H_7N$ in Jodwasserstoffsäure, messbare, durchsichtige Kristalle von monokliner Form aus.

Kristallsystem = monoklin.

Axenverhältnis: $a:b:c = 1.2288 : 1 : 1.2925.$

$$\beta = 49^\circ 51' 2''.$$

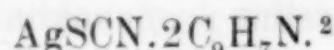


Berechnet: 7.85 % Zn, 60.92 % J.
Gefunden: 7.76 % Zn, 60.66 % J.

VIII. Silberverbindungen.

1. Silberrhodanid - Dichinolin.

Zur Darstellung dieser Rhodanverbindung erhitzt man trocknes Silberrhodanid vorsichtig mit Chinolin. Die Auflösung und Reaktion ist ziemlich heftig. Noch in der Hitze erstarrt die Lösung zu einem Kristallbrei, der aus prachtvoll glitzernden, regelmässigen, milchigweissen Prismen besteht. Erhitzen mit Wasser bewirkt Zersetzung unter Chinolinabscheidung. Versuche, das Doppelsalz darzustellen, scheiterten an der vollständigen Unlöslichkeit des Produktes auch in sehr konzentrierter Rhodanwasserstoffsäure. Ebenso ist Silberrhodanid unlöslich in Chinoliniumrhodanid. In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Additionsprodukt erst nach mehrtägigem Erhitzen am Rückfluskkühler. Genaue Silberbestimmungen wurden nach der viel zu wenig bekannten Methode von H. SALKOWSKI¹ erhalten durch anfangs vorsichtiges Erhitzen der Substanz im Tiegel und darauffolgendes Glühen über dem Gebläse. Man erhält das Silber auf diese Weise in Gestalt reiner Silberkügelchen, die man als solche zur Wägung bringt.



Berechnet: 25.47 % Ag, 7.54 % S.
Gefunden: 25.42 % Ag, 6.94 % S.

IX. Kupferverbindungen.

Kupferrhodanürdichinolin, CuSCN \cdot 2C₉H₇N, wurde nach den Angaben LITTERSCHEIDS³ dargestellt und in glänzenden, gelbroten Prismen beim Umkristallisieren aus alkoholischer Chinolinlösung erhalten. Auch Kupferchlorür und Bromür lösen sich in siedendem Chinolin. Beim Abkühlen kristallisieren gelbgefärbte Verbindungen von der Zusammensetzung CuCl \cdot 2C₄H₇N und CuBr \cdot 2C₉H₇N aus, die der Rhodanverbindung sehr ähnlich sind.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2497 (Anm. 2).

² Dieser Verbindung entsprechen die von VARET, Bl. [2] 26, 86 dargestellten Salze AgCl, (AgBr, AgJ, AgCN). \cdot 2C₉H₇N.

³ Archiv der Pharm. 240, 386.

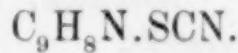
Chinoliniumrhodanid.

Ähnlich wie Pyridiniumrhodanid entsteht auch vorstehende Verbindung beim Eindampfen molekularer Mengen von Chinolin und Rhodanwasserstoffsäure. Engt man ziemlich stark ein, so erstarrt die ganze Lösung beim Abkühlen zu einer gelblichweissen kristallinen Masse, die sich von der Pyridiniumverbindung vor allem durch ihre grosse Beständigkeit und ihr ausgeprägtes Kristallisierungsvermögen unterscheidet. Aus einer verdünnten Lösung von Chinolin in Rhodanwasserstoffsäure kristallisieren nämlich nach kurzem Stehen regelmässig ausgebildete, glashelle Kristalle aus. Bei der kristallographischen Untersuchung derselben ergaben sich folgende Werte:

Kristallsystem = monoklin.

$$a : b : c = 2.5087 : 1 : 2.6880.$$

$$\beta = 64^\circ 20' 52''.$$



Berechnet: 17.05 % S.

Gefunden: 16.97 % S.

Übersicht über die Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Chinolin.

I. Additionsprodukte

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	Cd(SCN) ₂ .2C ₉ H ₇ N* Cd(SCN) ₂ .3C ₉ H ₇ N*	CdCl ₂ .1C ₉ H ₇ N ¹ CdBr ₂ .2C ₉ H ₇ N ³	CdBr ₂ .1C ₉ H ₇ N ² CdBr ₂ .2C ₉ H ₇ N ³	CdJ ₂ .2C ₉ H ₇ N ⁴
Quecksilber	Hg(SCN) ₂ .1C ₉ H ₇ N*	HgCl ₂ .1C ₉ H ₇ N ⁵ HgCl ₂ .2C ₉ H ₇ N ⁶	HgBr ₂ .1C ₉ H ₇ N ⁷	HgJ ₂ .1C ₉ H ₇ N ⁸
Kobalt	Co(SCN) ₂ .2C ₉ H ₇ N*	CoCl ₂ .2C ₉ H ₇ N ⁹ CoCl ₂ .4C ₉ H ₇ N ¹⁰	CoBr ₂ .2C ₉ H ₇ N*	
Nickel	Ni(SCN) ₂ .4C ₉ H ₇ N*			
Eisen	Fe(SCN) ₂ .4C ₉ H ₇ N*			
Mangan	Mn(SCN) ₂ .4C ₉ H ₇ N*	MnCl ₂ .2C ₉ H ₇ N ¹¹		
Zink	Zn(SCN) ₂ .2C ₉ H ₇ N*	ZnCl ₂ .2C ₉ H ₇ N ¹²	ZnBr ₂ .2C ₉ H ₇ N ¹³	ZnJ ₂ .2C ₉ H ₇ N ¹⁴
Silber	AgSCN.2C ₉ H ₇ N*	AgCl.2C ₉ H ₇ N ¹⁵	AgBr.2C ₉ H ₇ N ¹⁵	AgJ.2C ₉ H ₇ N ¹⁵
Kupfer	CuSCN.2C ₉ H ₇ N*	CuCl.2C ₉ H ₇ N*	CuBr.2C ₉ H ₇ N*	

¹ ² ⁷ ⁸ ⁹ ¹³ ¹⁴ BORSBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 431. — ³ ⁴ ¹¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 253. — ¹⁰ REITZENSTEIN, *Ann.* **282**, 277. — ⁵ HOPMANN, *Ann.* **47**, 83. — ⁶ PESCI, *Gazz. chim.* **25**, 299. — ¹² SCHIFF, *Ann.* **131**, 112. — ¹⁵ VARET, *Bl. [2]* **26**, 82. — * Verfasser.

II. Doppelsalze.

Nachstehende Doppelverbindungen sind sämtlich im Sinne der WERNERSchen Theorie geschrieben.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$[Cd(SCN)_4](C_9H_8N)_2$ $[Cd(SCN)_6](C_9H_8N)_2$	$[Cd<\frac{H_2O}{Cl_4}](C_9H_8N)^1$	$[CdBr_4](C_9H_8N)_2$	$[CdJ_4](C_9H_8N)_2$
Quecksilber	$[Hg(SCN)_4](C_9H_8N)_2$ $[Hg(SCN)_6](C_9H_8N)_4$	$[Hg<\frac{(H_2O)_2}{Cl_4}](C_9H_8N)_2^2$	$[HgBr_4](C_9H_8N)_2$	$[HgJ_4](C_9H_8N)_2$
Kobalt	$[Co(SCN)_4](C_9H_8N)_2$	$[Co<\frac{(H_2O)_2}{Cl_4}](C_9H_8N)_2$	$[Co<\frac{(H_2O)_2}{Br_4}](C_9H_8N)_2$	
Nickel	$[Ni(SCN)_6](C_9H_8N)_4$			
Eisen	$[Fe(SCN)_6](C_9H_8N)_4$			
Mangan	$[Mn(SCN)_6](C_9H_8N)_4$	$[MnCl_3]C_9H_8N^3$		
Zink	$[Zn(SCN)_4](C_9H_8N)_2$	$[ZnCl_4](C_9H_8N)_2$	$[ZnBr_4](C_9H_8N)_2$	$[ZnJ_4](C_9H_8N)_2$

¹ WILLIAMS, J. 1855, 521. — ^{2 3} BORSBACH, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 431. Die übrigen Chinoliniumsalze sind neu dargestellt.

Wie vorliegende Tabellen zeigen, lassen sich auch bei den Chinolinverbindungen Additionsprodukte, wie Doppelsalze ohne Schwierigkeit dem WERNERSchen System einfügen. Außerdem zeigen die genannten Verbindungen in Darstellungsweise und molekularer Zusammensetzung sehr viel Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Metallhaloide mit Chinolin, Beziehungen, die ja auch, wie einleitend bemerkt wurde, in der Übereinstimmung der Kristallgestalt zum Ausdruck kommen. Während bei den Additionsprodukten, welche die Metallrhodanide mit Chinolin bilden, die Koordinationszahl „4“ das Maximum der Anlagerungsfähigkeit der organischen Base bedeutet, wird bei den Doppelsalzen die Zahl „6“, ähnlich wie bei den Pyridiniumverbindungen, häufig erreicht.

Der Isomorphismus der in nachstehender Tabelle angeführten Rhodan- und Halogendoppelsalze tritt bei einem Vergleich der beiderseitigen Verbindungen offensichtlich zutage. Nur Dichinolinium-Kobaltrhodanid und Dichinolinium-Zinkrhodanid bilden eine Ausnahme. Eine Erklärung für ihr abweichendes Verhalten wurde bereits bei der Abhandlung der betreffenden Verbindungen zu geben versucht. Auffallend mag erscheinen, dass der Winkel β bei den Halogendoppelsalzen um ein Geringes verschieden ist von dem der Rhodandoppelverbindungen. Vielleicht ist diese Abweichung dem Rhodanrest SCN, der aus drei Elementen besteht, gegenüber den elementaren Halogenen, zuzuschreiben; auch in chemischer Beziehung

Übersicht über die kristallographischen Beziehungen der Rhodan- und Halogendoppelsalze mit Chinolin.

	Rhodanide	Chloride	Bromide
Kadmium			$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.Br}$ $a:b:c = 1.2160 : 1 : 1.2241$ $\beta = 49^\circ 9' 13''$
Quecksilber		$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $a:b:c = 1.1910 : 1 : 1.2021$ $\beta = 49^\circ 21' 30''$	$\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.Br}$ $a:b:c = 1.2138 : 1 : 1.2196$ $\beta = 49^\circ 8' 4''$
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.SCN}$ $a:b:c = 0.7458 : 1 : 0.7560$ $\beta = 48^\circ 55' 54''$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $a:b:c = 1.1924 : 1 : 1.2011$ $\beta = 49^\circ 49' 30''$	$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.Br} + 2\text{H}_2\text{O}$ $a:b:c = 1.2218 : 1 : 1.2241$ $\beta = 49^\circ 5' 36''$
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N.SCN}$ $a:b:c = 1.1107 : 1 : 1.1418$ $\beta = 50^\circ 6' 44''$		
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_8\text{N.SCN}$ $a:b:c = 1.1080 : 1 : 1.1303$ $\beta = 50^\circ 21' 33''$		
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_8\text{N.SCN}$ $a:b:c = 1.1025 : 1 : 1.1448$ $\beta = 49^\circ 57'$		
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.SCN}$ $a:b:c = 0.7445 : 1 : ?$ β nicht zu bestimmen	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.Cl}$ $a:b:c = 1.1894 : 1 : 1.1943$ $\beta = 49^\circ 33' 7''$	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N.Br}$ $a:b:c = 1.2224 : 1 : 1.2252$ $\beta = 48^\circ 45' 13''$

kann ja an eine vollkommene Übereinstimmung der Rhodan- und Halogenverbindungen nicht gedacht werden.

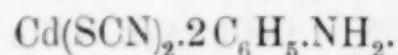
C. Verbindungen der Metallrhodanide mit Anilin.

Das charakteristische Merkmal für die ganze Reihe der Anilinverbindungen besteht vor allem in der völligen Übereinstimmung ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Typus $\text{Me}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ resp. $\text{Me}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{SCN}$; trotz zahlreicher Versuche gelang es nie, weder eine Verbindung zu erhalten, bei der sich mehr, noch eine, bei der sich weniger als zwei Moleküle Anilin angelagert hätten. Auch bei den in der Literatur verzeichneten Verbindungen der Haloide zweiwertiger Metalle mit Anilin existiert keine, bei der sich eine höhere Anlagerungsfähigkeit als von zwei Molekülen Anilin zeigte. Ausgezeichnet sind die Verbindungen der Metallrhodanide mit Anilin vor allem durch ihre sehr große Beständigkeit und ihre einfache Darstellungsweise, Merkmale, die in gleicher Weise bei den Verbindungen der Metallhaloide mit Anilin beobachtet wurden.

I. Kadmiumverbindungen.

1. Kadmiumrhodanid-Dianilin.

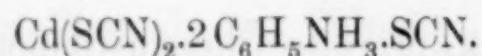
Die Verbindung des Kadmiumrhodanids mit Anilin fällt sofort als weißer, kristallisierter Niederschlag in Gestalt einheitlicher, prismatischer Nadeln aus, wenn man eine heiße, wässrige Lösung von Kadmiumrhodanid mit Anilin versetzt. In verdünnten Säuren, Wasser und Alkohol ist das entstandene Produkt beim Erhitzen löslich, in Äther auch in der Kälte. Schmelzpunkt 220°.



Berechnet: 27.11 % Cd, 15.36 % S.
Gefunden (Mittel): 27.06 % Cd, 15.45 % S.

2. Dianilinium-Kadmiumrhodanid.

Diese Doppelverbindung wurde wie sämtliche Anilindoppelsalze durch Lösen des Additionsproduktes in Rhodanwasserstoffsäure und starkes Eindampfen der Lösung erhalten; nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle in Gestalt farbloser, glitzernder Säulchen ab, die in verdünnten Säuren und Alkohol beim Erhitzen löslich, in Wasser und Äther jedoch nahezu unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

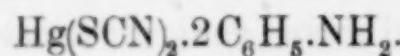


Berechnet: 21.09 % Cd, 24.05 % S.
Gefunden: 21.13 % Cd, 24.21 % S.

II. Quecksilberverbindungen.

1. Quecksilberrhodanid-Dianilin.

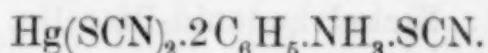
Das Additionsprodukt von Quecksilberrhodanid mit Anilin entsteht sehr leicht, wenn man Quecksilberrhodanid allmählich in eine alkoholische Lösung von Anilin hineinbringt und vorsichtig erhitzt. Beim Erkalten scheidet es sich in Gestalt eines kristallinischen Niederschlages ab, der aus farblosen Säulchen besteht. Bei zu starkem Erhitzen schwärzt sich die Lösung leicht unter Abscheidung von Quecksilbersulfid. In verdünnten Säuren ist das Salz beim Erhitzen löslich, in Alkohol löst es sich mit milchiger Trübung, in Äther ist es vollständig unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.



Berechnet: 39.86 % Hg, 12.75 % S.
Gefunden: 40.14 % Hg, 12.88 % S.

2. Dianilinium-Quecksilberrhodanid.

Aus der Lösung des vorhin beschriebenen Additionsproduktes in Rhodanwasserstoffsäure scheidet sich dieses Doppelsalz in Gestalt weißer, glänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln ab. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 100—105°.

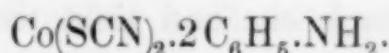


Berechnet: 32.27 % Hg, 20.64 % S.
Gefunden: 32.33 % Hg, 20.88 % S.

III. Kobaltverbindungen.

1. Kobaltrhodanid-Dianilin.

Versetzt man eine heiße, wässrige Lösung von Kobaltrhodanid mit Anilin, so scheidet sich sofort ein reichlicher, kristallinischer Niederschlag ab, der aus einheitlichen, prismatischen Nadeln von grauvioletter Farbe besteht. In Wasser ist das Produkt mit hellrosa, in Alkohol mit blauer Farbe löslich; auch in Anilin löst sich das Produkt beim Erhitzen unter Blaufärbung. Dasselbe Salz hat SAND¹ ziemlich umständlich dargestellt, indem er eine amylalkoholische Lösung von Kobaltammoniumrhodanid mit Anilin im Wasserstoffstrom am Rückflusskühler kochte und den abgeschiedenen Schlamm aus Methylalkohol umkristallisierte.



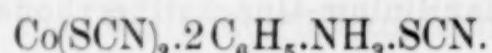
Berechnet: 16.33 % Co, 17.74 % S.
Gefunden: 16.29 % Co, 17.61 % S.

2. Dianilinium-Kobaltrhodanid.

Löst man das Additionsprodukt unter Erwärmung in Rhodanwasserstoffsäure, so geht die hellrosa Farbe in eine dunkelblaue über, ein Zeichen dafür, dass ein undissoziiertes Doppelsalz entstanden ist. Nach starkem Eindampfen und längerem Stehen im Vakuum scheiden sich allmählich dunkelblaue, glänzende Kristalle

¹ SAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 36 II, 1446.

in Gestalt mikroskopisch kleiner, regelmässiger Säulchen ab, die in Wasser mit hellrosa, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 65° .

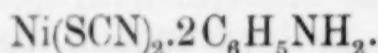


Berechnet: 12.30 % Co, 26.73 % S.
Gefunden: 12.49 % Co, 26.89 % S.

IV. Nickelverbindungen.

1. Nickelrhodanid-Dianilin.

In Darstellungsweise und Verhalten zeigt sich die Verbindung des Nickelrhodanids mit Anilin vollkommen analog dem oben beschriebenen Kobaltsalz; auch hier entsteht, wenn man eine heisse, wässerige Lösung von Nickelrhodanid mit einer alkoholischen Anilinlösung versetzt, beim Umrühren ein reichlicher, hellblauer Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Kristallnadelchen besteht. In Wasser ist das Produkt nahezu unlöslich, während es sich in verdünnten Säuren, Alkohol und Äther beim Erhitzen löst. Bei 220° findet Zersetzung statt.



Berechnet: 16.26 % Ni, 17.76 % S.
Gefunden: 16.60 % Ni, 17.66 % S.

2. Dianilinium-Nickelrhodanid.

Das hellgrüne Additionsprodukt löst sich in Rhodanwasserstoff-säure beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe auf. Dampft man die erhaltene Lösung stark ein und lässt sie dann längere Zeit im Vakuum stehen, so scheidet sich allmählich ein hellgrünes, kristallinisches Pulver ab, das in verdünnten Säuren und Alkohol leicht löslich ist.

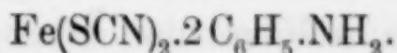
Berechnet: 12.25 % Ni, 26.74 % S.
Gefunden: 12.45 % Ni, 26.86 % S.

V. Ferrooverbindungen.

1. Ferrorhodanid-Dianilin.

Die Rhodanverbindung erhält man beim Versetzen einer Eisenrhodanürlösung mit Anilin. Nach kurzer Zeit scheiden sich prachtvoll glitzernde, gelblichweisse Kristallnadeln ab, die sich bei längerem

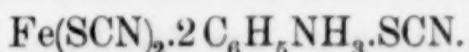
Liegen an der Luft infolge Oxydation etwas bräunen. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Salz beim Erhitzen löslich. Bei 220° tritt Zersetzung ein.



Berechnet: 15.60 % Fe, 17.89 % S.
Gefunden: 15.54 % Fe, 17.67 % S.

2. Dianilinium-Ferrorhodanid.

Das Additionsprodukt löst sich leicht in Rhodanwasserstoffsäure. Bei starkem Eindampfen färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot und lässt man diese nun sehr lange im Vakuum stehen, so scheidet sich allmählich eine ziemlich unbeständige rotgefärbte, kristallinische Verbindung ab, die sofort auf Ton abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden muss, da sie bei Nichtbeobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln sehr leicht zerfließt. In Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren ist die Verbindung löslich.

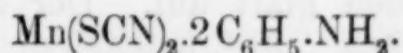


Berechnet: 11.52 % Fe, 26.89 % S.
Gefunden: 11.68 % Fe, 27.01 % S.

VI. Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid-Dianilin.

Die analoge Manganrhodanidverbindung entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Manganrhodanid mit Anilin. Bei langsamem Eindunsten scheiden sich allmählich glänzende Kristalle in Gestalt regelmässig sechsseitiger Säulchen ab, die sich in Alkohol und Wasser sofort lösen, während sie in Äther nahezu unlöslich sind. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 270—275°.

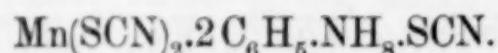


Berechnet: 15.39 % Mn, 17.91 % S.
Gefunden: 15.46 % Mn, 18.05 % S.

2. Dianilinium-Manganrhodanid.

Dieses Mangandoppelsalz entsteht in gleicher Weise wie die Doppelverbindungen des Nickel- und Ferrorhodanids mit Anilin erst bei sehr starkem Eindampfen der rhodanwasserstoffsäuren Lösung des Additionsproduktes und längerem Stehen im Vakuum. Ganz

langsam scheidet sich ein gelbweisses kristallinisches Pulver ab, das sofort auf Ton abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden muss, da es sonst sehr leicht zerfliesst; einmal getrocknet, zeigt es sich äußerst beständig. In Alkohol und Äther löst es sich leicht, in Wasser und verdünnten Säuren erst beim Erhitzen.

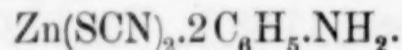


Berechnet: 11.57 % Mn, 26.92 % S.
Gefunden: 11.66 % Mn, 26.81 % S.

VII. Zinkverbindungen.

1. Zinkrhodanid-Dianilin.

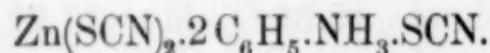
Eine wässrige Lösung von Zinkrhodanid mit einer alkoholischen Anilinlösung versetzt und erhitzt, scheidet schon nach kurzer Zeit sehr regelmässig ausgebildete, glitzernde Kristalle in Gestalt prismatischer Säulchen ab, die sich an der Luft schnell rot färben. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Salz beim Erhitzen leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 170°.



Berechnet: 17.79 % Zn, 17.43 % S.
Gefunden: 17.94 % Zn, 17.65 % S.

2. Dianilinium-Zinkrhodanid.

Löst man das Additionsprodukt in Rhodanwasserstoffsäure und lässt die Lösung nach einigem Einengen kurze Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich allmählich glänzende, farblose Kristalle in Gestalt länglicher Prismen ab, die sich gleichfalls an der Luft oberflächlich röten. In Wasser, Alkohol und Äther löst sich das Salz bei schwachem Erwärmen glatt auf. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 115—120°.

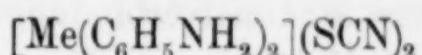


Berechnet: 13.46 % Zn, 26.38 % S.
Gefunden: 13.57 % Zn, 26.51 % S.

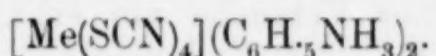
Fafst man das Ergebnis vorstehender Untersuchungen über die Additionsprodukte und Doppelsalze der Metallrhodanide mit Anilin kurz zusammen, so zeigt ein Elick auf die folgende Übersichtstabelle die vollständige Analogie derselben mit den bestehenden

Halogenverbindungen in bezug auf Darstellung, molekulare Zusammensetzung und zum grossen Teil auch in bezug auf Aussehen und Verhalten. Nirgendwo treten diese Gesetzmässigkeiten so charakteristisch zutage, wie gerade bei den Verbindungen mit Anilin.

Ohne Schwierigkeit lassen sich sämtliche Salztypen dem WERNERSchen System einfügen; im Sinne der WERNERSchen Theorie würden die Additionsprodukte geschrieben:



die Doppelsalze:



Bei den Additionsprodukten bezeichnet somit die Zahl „2“ das Maximum von Anilinmolekülen, die mit einem Molekül des Rhodanids sich zum Komplex vereinigen können, während bei den Doppelsalzen die Koordinationszahl „4“ regelmässig erreicht wird.

Übersicht über die Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Anilin, sowie der Metall-Aniliniumrhodanide.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [$\text{Cd}(\text{SCN})_4$] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹	$\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ² [CdBr_3] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)$ ¹⁷	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ³
Quecksilber	$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [$\text{Hg}(\text{SCN})_4$] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2$	$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁴	$\text{HgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁵	$\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁶
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁷ [$\text{Co}(\text{SCN})_4$] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁸		
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [$\text{Ni}(\text{SCN})_4$] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2$	$\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁹		
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [$\text{Fe}(\text{SCN})_4$] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2$	$\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁰		
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [$\text{Mn}(\text{SCN})_4$] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2$	$\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹¹	$\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹²	$\text{MnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹³
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [$\text{Zn}(\text{SCN})_4$] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁴	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁵	$\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁶

1 2 3 4 8 9 10 11 12 13 15 16 LEEDS, J. 1882, 500. — 5 6 KLEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 835. — 14 LACHOWICZ u. BANDROWSKI, M. 9, 513. — 16 SAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1446. — 17 HJORTDAHL, J. 1882, 512.

D. Verbindungen der Metallrhodanide mit Phenylhydrazin.

Die Verbindungen der Metallrhodanide mit Phenylhydrazin stehen in bezug auf molekulare Zusammensetzung und chemisches Verhalten im vollkommenen Gegensatze zu den vorhin besprochenen

Anilinverbindungen. Vor allem sind sie charakterisiert durch die grosse Mannigfaltigkeit ihrer molekularen Zusammensetzung, indem sich z. B. an dasselbe Metallrhodanid zuweilen 6, 4, 2 Moleküle Phenylhydrazin anlagern. Interessant ist hierbei das Auftreten der Maximaltypen im Sinne der WERNERSchen Theorie, also der Verbindungen, bei denen die Koordinationszahl „6“ erreicht ist und die ja theoretisch besonders wichtig sind. Es gelang bei fast sämtlichen Rhodaniden, diese Maximalverbindungen zu isolieren. Eine höhere Anlagerung als 6 Moleküle der Base an das Metallrhodanid wurden trotz mehrfacher Versuche nie erhalten. Genau dasselbe gilt von den Doppelsalzen, die analog den Aniliniumverbindungen durch Lösen der Additionsprodukte in Rhodanwasserstoffsäure erhalten werden, wobei stets nur die Maximalverbindungen der Additionsprodukte als Ausgangsmaterial benutzt wurden. Hierbei hätte man vielleicht erwarten können, dass sich das dem Additionsprodukt analoge Doppelsalz bilden würde, also z. B. aus $Mn(SCN)_2 \cdot 6C_6H_5NH \cdot NH_2$ durch Lösen in einem Überschusse von Rhodanwasserstoffsäure die Doppelverbindung: $Mn(SCN)_2 \cdot 6C_6H_5.NH.NH_2 \cdot SCN$, bei der dann also die Koordinationszahl „6“ überschritten wäre. Dies trifft jedoch nicht zu. Es scheidet sich vielmehr freies Phenylhydrazin ab, und bei keiner der Doppelverbindungen ist die Zahl „6“ überschritten. Die Nichtexistenz derartiger Verbindungen bildet eine glänzende Bestätigung der WERNERSchen Anschauungen.

I. Kadmiumverbindungen.

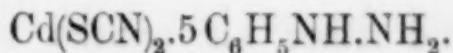
1. Kadmiumrhodanid-Pentaphenylhydrazin.

Die Mehrzahl der Metallhaloidverbindungen mit Phenylhydrazin sind von MOITESSIER¹ beschrieben worden. Von den Kadmiumhalogenverbindungen stellte er die beiden Salze: $CdBr_2 \cdot 2C_6H_5NH \cdot NH_2$ und $CdJ_2 \cdot 2C_6H_5NH \cdot NH_2$ dar.

Man erhält sie in Gestalt weisser, kristallinischer Niederschläge, die, aus Wasser umkristallisiert, in weissen, quadratischen Formen ausfallen. Die Verbindung des Kadmiumrhodanids mit Phenylhydrazin von der Zusammensetzung: $Cd(SCN)_2 \cdot 5C_6H_5NH \cdot NH_2$ bildet sich beim Versetzen einer heißen, wässrigen Lösung von Kadmiumrhodanid mit überschüssigem Phenylhydrazin sofort als reichlicher, gelblichweisser, kristallinischer Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht. Aus der über dem Niederschlag stehenden

¹ Compt. rend. 124, 1306. 1529.; 125, 714.

verdünnten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit prachtvoll glitzernde, zentimeterlange, zu dichten Büscheln vereinigte Kristallnadeln ab. In Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren ist das Salz beim Erhitzen leicht löslich, unlöslich jedoch in Äther und Schwefelkohlenstoff.

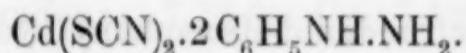


Berechnet: 14.61 % Cd, 8.33 % S.

Gefunden: 14.45 % Cd, 8.34 % S.

2. Kadmiumrhodanid-Diphenylhydrazin.

In Darstellung, Aussehen und Verhalten ist dieses Additionsprodukt der Pentaverbindung vollkommen gleich. Man erhält daselbe, wenn man auf ein Molekül Metallrhodanid zwei Moleküle Phenylhydrazin anwendet.



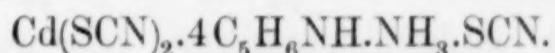
Berechnet: 25.27 % Cd, 14.42 % S.

Gefunden: 25.10 % Cd, 14.83 % S.

Bei dem Versuche, ein Monosalz darzustellen, bildete sich stets die vorstehend beschriebene Diverbindung.

3. Tetraphenylhydrazinium-Kadmiumrhodanid.

Löst man die Verbindung $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ in Rhodanwasserstoffsäure, engt stark ein und lässt sie hierauf einige Zeit im Vakuum stehen, so scheidet sich allmählich ein farbloser, schimmernder Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht und sich in verdünnten Säuren, Wasser, Alkohol und Äther beim Erhitzen leicht löst. Bei 100—110° tritt Zersetzung ein ohne deutlichen Schmelzpunkt.



Berechnet: 12.58 % Cd, 21.53 % S.

Gefunden: 12.65 % Cd, 21.78 % S.

Verbindungen von Quecksilberrhodanid mit Phenylhydrazin waren nicht darstellbar, da Reduktion unter Quecksilberabscheidung eintrat.

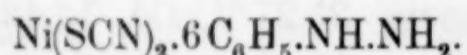
II. Nickelverbindungen.

a) Rhodanide.

Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung von Nickelrhodanid mit Phenylhydrazin, so scheidet sich augenblicklich ein hellblau gefärbter, kristallinischer Niederschlag ab, der, wie sämt-

liche Additionsprodukte der Metallrhodanide, mit Phenylhydrazin aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht. Beim Liegen an der Luft wandelt sich die blaue Farbe in schmutzigbraun um, und bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Salz vollständig. In verdünnten Säuren und Wasser ist es beim Erhitzen löslich, während es sich in Alkohol und Äther als nahezu unlöslich erweist. Je nachdem man auf 1 Molekül Nickelrhodanid 6 oder 4 Moleküle Phenylhydrazin anwendet, erhält man die beiden Verbindungen: Nickelrhodanid-Hexaphenylhydrazin und Nickelrhodanid-Tetraphenylhydrazin. Beide Salze sind in Darstellungsweise, Aussehen und Verhalten vollkommen gleich; sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene molekulare Zusammensetzung und einen geringen Farbenunterschied.

1. Nickelrhodanid-Hexaphenylhydrazin.

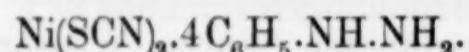


Berechnet: 7.12 % Ni, 7.78 % S.

Gefunden: 6.93 % Ni, 7.89 % S.

2. Nickelrhodanid-Tetraphenylhydrazin.

Die Farbe dieser Tetraverbindung ist hellblau, und hierin allein unterscheidet sie sich äußerlich von dem Hexasalz, dessen Farbe mehr ins dunkelblaue geht.



Berechnet: 9.66 % Ni, 10.55 % S.

Gefunden: 9.68 % Ni, 10.62 % S.

b) Haloide.

3. Nickelbromid-Hexaphenylhydrazin.

Eine heiße, wässrige Lösung von Nickelbromid mit Phenylhydrazin versetzt, scheidet sofort einen blauvioletten, kristallinischen Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht und sich an der Luft in kurzer Zeit braun färbt.



Berechnet: 6.76 % Ni, 18.44 % Br.

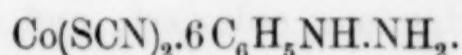
Gefunden: 7.10 % Ni, 18.23 % Br.

III. Kobaltverbindungen.

1. Kobaltrhodanid-Hexaphenylhydrazin.

Versetzt man eine alkoholische Kobaltrhodanidlösung mit einer heißen, alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin im Überschusse, so bildet sich augenblicklich ein rosagefärberter Kristallniederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht. Schon nach kurzer Zeit geht die rosa Farbe in schmutzigbraun über, eine Erscheinung, die bei fast sämtlichen Phenylhydrazinverbindungen beobachtet wurde. Dieselbe Verbindung hat SAND dargestellt.

Die Kontrollanalyse ergab die gleiche Formel.

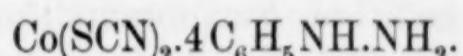


Berechnet: 7.16 % Co, 7.77 % S.

Gefunden: 7.36 % Co, 7.58 % S.

2. Kobaltrhodanid-Tetraphenylhydrazin.

Auch bei dieser Verbindung weicht Darstellung und Verhalten nicht von den Eigenschaften der Hexaverbindung ab. Man erhält das Salz beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Kobaltrhodanid mit der molekularen Menge Phenylhydrazin. Durch ihre hellrosa Farbe unterscheidet sie sich von der dunkelrosa gefärbten Hexaverbindung.

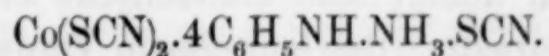


Berechnet: 9.71 % Co, 10.53 % S.

Gefunden: 9.61 % Co, 10.50 % S.

3. Tetraphenylhydrazinium-Kobaltrhodanid.

Beim Auflösen des Additionsproduktes von der Zusammensetzung: $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ in Rhodanwasserstoffsäure, geht die hellrosa Farbe in dunkelblau über. Läßt man die erhaltene Lösung nach starkem Einengen einige Zeit im Vakuum stehen, so scheiden sich mikroskopisch kleine Kristallnadeln von grünlich schimmernder Farbe ab, die sich in Alkohol und Äther leicht mit dunkelgrüner Farbe lösen, in verdünnten Säuren erst bei starkem Erhitzen löslich und in Wasser nahezu unlöslich sind.



Berechnet: 6.99 % Co, 22.77 % S.

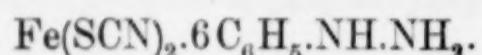
Gefunden: 7.14 % Co, 22.56 % S.

IV. Ferroverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Ferrorhodanid-Hexaphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine Ferrorhodanidlösung unter Bildung des Additionsproduktes ist ziemlich heftig. Beim Umrühren mit einem Glasstabe scheidet sich augenblicklich ein weißlichgelber, beständiger Kristallniederschlag ab, der aus gleichmäßig ausgebildeten, mikroskopischen Nadelchen besteht. Eine Ferrorhodanidlösung mit Phenylhydrazin versetzt, wird vollkommen zur Ferroverbindung reduziert, und es scheidet sich auch hier das Ferrosalz ab. In Alkohol und verdünnten Säuren ist das entstandene Produkt beim Erhitzen löslich.

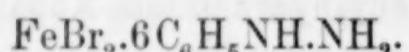


Berechnet: 6.80 % Fe, 7.80 % S.
Gefunden: 6.69 % Fe, 7.87 % S.

b) Haloide.

1. Ferrobromid-Hexaphenylhydrazin.

Eine dunkelrot gefärbte Ferrobromidlösung wird beim Versetzen mit Phenylhydrazin sofort farblos, und es scheiden sich gelb gefärbte Kristallnadelchen ab, die in Aussehen und Gestalt mit dem oben beschriebenen Rhodanadditionsprodukte vollkommen übereinstimmen.



Berechnet: 6.48 % Fe, 18.51 % Br.
Gefunden: 6.26 % Fe, 18.29 % Br.

2. Ferrojodid-Hexaphenylhydrazin.

In ähnlicher Weise wie Ferrobromid wird auch eine Ferrijodidlösung durch Phenylhydrazin unter Entfärbung zur Ferroform reduziert. Am besten nimmt man alkoholische Lösungen von Ferrojodid und Phenylhydrazin. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols scheiden sich dann einheitliche, gelblichweiße Kristalle ab, die sich an der Luft braun färben.



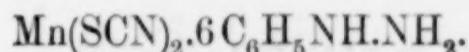
Berechnet: 5.83 % Fe, 26.51 % J.
Gefunden: 5.95 % Fe, 26.76 % J.

Das Additionsprodukt des Ferrorhodanids mit Phenylhydrazin wurde zur Darstellung des Doppelsalzes in Rhodanwasserstoffsäure gelöst, eine einheitliche Verbindung wurde jedoch nicht erhalten, da Zersetzung eintrat.

V. Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid-Hexaphenylhydrazin.

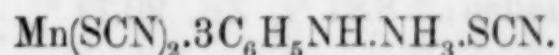
Von den Halogenverbindungen des Mangans mit Phenylhydrazin beschreibt MOITESSIER das Jodsalz von der Zusammensetzung: $\text{MnJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ als feine, prismatische Nadeln. Die entsprechende Bromverbindung zeigt ebenfalls die Zusammensetzung: $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$. Abweichend hiervon erhielten wir bei der Vereinigung von Manganrhodanid mit Phenylhydrazin stets nur den Maximaltypus: $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$. Aus der zuerst klaren Mischung der beiden Komponenten scheidet sich nach einigem Stehen ein dunkelgefärbtes Öl ab, das nach kurzer Zeit zu einem festen Gefüge von Kristallnadeln erstarrt. Ebenso kristallisieren, ähnlich wie beim Kadmium, aus der über dem Öl stehenden verdünnten Lösung lange, silberglänzende Kristallnadeln, die jedoch bald eine braune Farbe annehmen. In Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Säuren löst sich das Salz leicht.



Berechnet: 6.70 % Mn, 7.81 % S.
Gefunden: 6.78 % Mn, 7.72 % S.

2. Triphenylhydrazinium-Manganrhodanid.

Man erhält vorstehendes Doppelsalz beim Lösen des Additionsproduktes in Rhodanwasserstoffsäure und starken Einengen der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade. Beim Stehen im Eisschrank kristallisiert ein farbloses, glitzerndes Salz aus, das aus mikroskopisch kleinen Kristallen besteht und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.



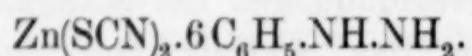
Berechnet: 8.17 % Mn, 23.81 % S.
Gefunden: 8.06 % Mn, 23.70 % S.

VI. Zinkverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Zinkrhodanid-Hexphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Zinkrhodanid und Phenylhydrazin auf einander in wässriger Lösung vollzieht sich unter ziemlich heftiger Reaktion. Bald scheidet sich ein gelbes Öl ab, das schon nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Aus der darüber stehenden verdünnten Lösung scheiden sich lange, prismatische, zu dichten Büscheln vereinigte Kristallnadeln ab. In Wasser, Alkohol, Äther ist das Salz leicht löslich.

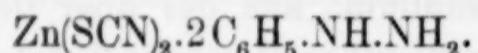


Berechnet: 7.87 % Zn, 7.71 % S.

Gefunden: 7.89 % Zn, 7.87 % S.

2. Zinkrhodanid-Diphenylhydrazin.

Darstellung, chemisches Verhalten und Aussehen dieses Salzes ist vollkommen gleich der vorhin beschriebenen Hexaverbindung. Man erhält dasselbe, wenn man auf 1 Molekül Zinkrhodanid 2 Moleküle Phenylhydrazin anwendet.



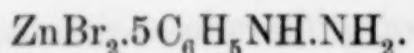
Berechnet: 16.44 % Zn, 16.10 % S.

Gefunden: 16.63 % Zn, 16.14 % S.

b) Haloide.

1. Zinkbromid-Pentaphenylhydrazin.

In Gestalt eines weissen, feinkristallinischen Niederschlages erhält man vorstehendes Additionsprodukt, wenn man eine wässrige Lösung von Zinkbromid mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Auch diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.



Berechnet: 8.54 % Zn, 20.88 % Br.

Gefunden: 8.87 % Zn, 20.71 % Br.

Ähnlich wie beim Nickel und Eisen, ließ sich auch beim Zinkrhodanid kein einheitliches Doppelsalz erhalten.

Übersicht über die Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit
Phenylhydrazin,
sowie der Metall-Phenylhydraziniumrhodanide.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^3$ $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$ [$\text{Cd}(\text{SCN})_6$]($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$) ₄		$\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^1$	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^3$
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^3$ ¹⁵ $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^4$ [$\text{Co}(\text{SCN})_6$]($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$) ₄	$\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^3$ $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^4$	$\text{CoBr}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^3$ $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^4$	
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$ $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$	$\text{NiCl}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^7$ $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^8$	$\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^9$	$\text{NiJ}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^9$
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$		$\text{FeBr}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$	$\text{FeJ}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$ [$\text{Mn}(\text{SCN})_6$]($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$) ₃		$\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^{10}$	$\text{MnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^{11}$
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$ $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^2$		$\text{ZnBr}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^{13}$ $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^{14}$	$\text{ZnJ}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^{13}$ $\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2^{14}$

¹ ² ¹² Moitessier, *Compt. rend.* **124** (1897), 1306. — ³ ⁴ ⁵ ⁶ ⁷ ⁸ Ebendas. **125** (1897), 714. — ⁹ ¹⁰ ¹¹ ¹³ ¹⁴ Ebendas. **124** (1897), 1529. — ¹⁵ Sand, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1443.

Wie ein Überblick über vorstehende Tabelle zeigt, treten zur Genüge die analogen Beziehungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Phenylhydrazin zueinander zutage. Die Ähnlichkeiten der beiderseitigen Verbindungen zeigen sich sowohl in der Darstellung und im Aussehen der Salze, als auch zum Teil in der gleichen molekularen Zusammensetzung.

Auch hier bietet das WERNERSche System zur Klassifizierung der Verbindungen ein vorzügliches Mittel; denn sie lassen sich sämtlich ohne Schwierigkeit demselben einfügen, und weder bei den Additionsprodukten, noch bei den Doppelsalzen hat sich eine Verbindung gefunden, die hiervon eine Ausnahme machte. Fast bei sämtlichen Salzen wurde die Koordinationszahl „6“ erreicht, eine Erscheinung, die bis jetzt bei keiner anderen organischen Base beobachtet wurde, so dass man mit Recht hieraus schließen darf, dass der spezifische Charakter der organischen Base, und nicht in erster Linie die Gröfse ihres Molekulargewichtes bestimmend ist für die Anzahl der sich anlagernden Moleküle.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

I. Die WERNERSche Theorie trägt allen dargestellten Verbindungen in vollem Umfange Rechnung. Es hat sich kein Salztypus gefunden, der sich nicht dem von WERNER aufgestellten Systeme einfügen liesse.

II. Es bestehen ohne Zweifel Beziehungen zwischen den Molekulargewichten der organischen Basen und dem Typus der Additionsprodukte und Doppelsalze, wie sich aus der im Vergleich zum Ammoniak relativ seltenen Bildung von Hexaproducten beim Pyridin, und der Grenzzahl „4“ beim hochmolekularen Chinolin ergibt. Anderseits spielt der Charakter der Base, ob stärker negativ oder nicht, eine Rolle; so erreicht für das Anilin die Additionsfähigkeit mit zwei Molekülen ihr Ende. Phenylhydrazin dagegen ist besonders in Verbindung mit Metallrhodaniden befähigt, Salze zu bilden, in denen der Grenzwert „6“ erreicht ist.

III. Der Rhodanrest „SCN“ spielt in den dargestellten Verbindungen die gleiche Rolle wie die Halogene; denn aus der Zusammensetzung, Darstellung und dem Verhalten der entsprechenden Rhodan- und Halogensalze geht dies zur Genüge hervor; man kann also mit Recht den Rhodanrest „SCN“ als ein Analogon der Halogene auffassen. Hierfür spricht auch die Isomorphie, die sich bei den

Doppelsalzen der Metallrhodanide, bezw. Metallhaloide mit den entsprechenden Chinoliniumsalzen zeigt, und die zum ersten Male bei derartigen Verbindungen nachgewiesen wurde.

IV. Wie das Brom, zeigt auch der Rhodanrest eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung der Maximaltypen, wie vor allem die Verbindungen mit Phenylhydrazin, sowie die grosse Anzahl der Doppelsalze zeigen. Hieraus scheint auch hervorzugehen, dass der Charakter des mit dem Metallatom verbundenen Säurerestes für die Aufnahme der Anzahl Moleküle der organischen Base in Betracht kommt.

V. Das Metallatom selbst fällt bei der Bildung der Salze mit seinem verfügbaren Energiegehalte ins Gewicht,¹ indem die molekulare Zusammensetzung der Verbindungen auch von dem Metallatome abhängig zu sein scheint.

So zeigen fast alle Zinksalzadditionsprodukte mit Ausnahme eines Pyridinsalzes und der Verbindungen mit Phenylhydrazin die Zusammensetzung $ZnX_2 \cdot 2R$, während die Doppelsalze nach dem allgemeinen Typus $(ZnX_4)R_2$ zusammengesetzt sind.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Münster i. W. ausgeführt. Die kristallographische Untersuchung führte Herr HUGO im mineralogischen Institut der gleichen Universität aus. Wir wollen nicht verfehlten, den Direktoren beider Institute, Herrn Geh. Rat Prof. SALKOWSKI und Herrn Prof. BUSZ für das Interesse, welches sie an dieser Arbeit genommen haben, unseren Dank auszusprechen.

¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 18, 261.

Münster, *Chem. Institut d. Universität, und Berlin* 22. Juli 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1905.

Zur Kenntnis der Thalliumoxalate.

Von

R. ABEGG und J. F. SPENCER.

Mit 1 Figur im Text.

I. Thalloxalat.

Um über den Molekularzustand dieses schwerlöslichen Salzes in Lösung Aufschluß zu erhalten, bestimmten wir bei 25° seine Löslichkeit und ihre Änderung durch Zusätze von $TlNO_3$ und von $K_2C_2O_4$.

Tabelle 1.

Zusatz $TlNO_3$.

Nr.	mol. Konz. d. Zusatzes	mol. Konz. v. $Tl_2C_2O_4$
1	0	0.03768
2	0.04114	0.0264
3	0.0799	0.0195
4	0.1597	0.01235

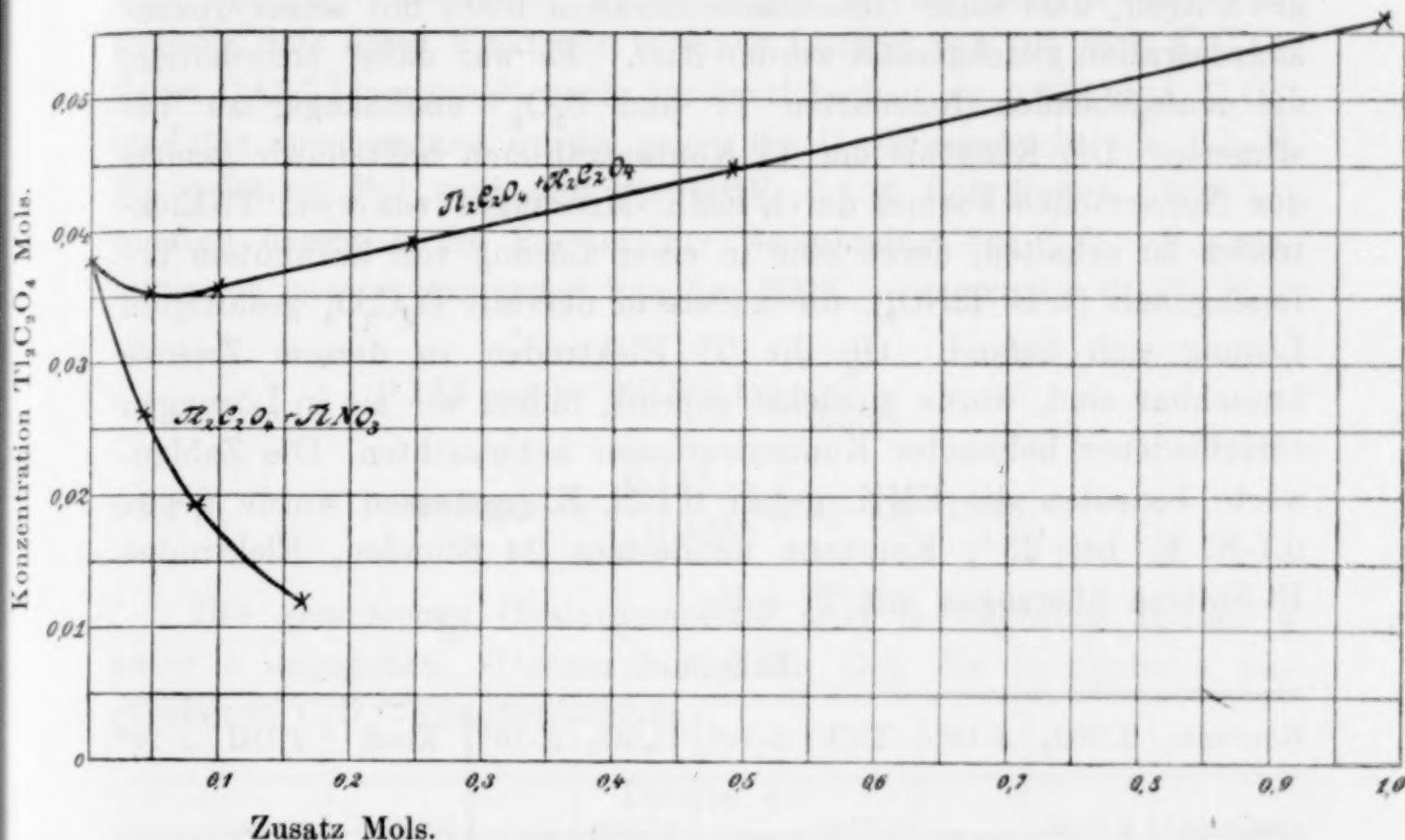
Tabelle 2.

Zusatz $K_2C_2O_4$.

Nr.	mol. Konz. d. Zusatzes	mol. Konz. v. $Tl_2C_2O_4$
1	0	0.03768
5	0.0498	0.0351
6	0.0996	0.03565
7	0.2467	0.0390
8	0.4886	0.04506
9	0.9785	0.05536

Die Konzentrationen sind durchweg in Mol, nicht in Äquivalenten angegeben. Die analytische Tl-Bestimmung wurde, wie 44, 381 (1905) zitiert, ausgeführt.

Die mit dem $Tl_2C_2O_4$ gleichionigen Zusätze wirken, wie man sieht (vgl. die Figur), wesentlich verschiedenartig. Die Vermehrung von Tl^+ -Ionen bewirkt gemäß der NERNSTSchen Theorie eine Löslichkeitsabnahme, während die Konzentrationserhöhung von $C_2O_4^{''}$ bei geringen Beträgen ebenfalls die Löslichkeit vermindert, bei größeren jedoch eine erhebliche Löslichkeitszunahme verursacht.



Die qualitative Erklärung dieser Effekte ist leicht ersichtlich: Die $C_2O_4^{''}$ -Ionen superponieren über die Rückdrängung der $Tl_2C_2O_4$ -Ionisation eine Löslichkeitserhöhung, die der Bildung eines komplexen Thalooxalatanions zuzuschreiben ist.

Zur quantitativen Erklärung ist vor allem die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes

$$L = (Tl^+)^2 \cdot (C_2O_4'')$$

notwendig. Wegen der Komplexbildung lässt sich jedoch aus der Konzentration der gesättigten $Tl_2C_2O_4$ -Lösung in zusatzfreiem Wasser diese Größe nicht ermitteln; denn auch in dieser Lösung können bereits die $C_2O_4^{''}$ -Ionen mehr oder weniger Komplexe mit undissoziiertem $Tl_2C_2O_4$ bilden, so dass man nicht die Äquivalenzbeziehung

$$(Tl^+) = \frac{1}{2}(C_2O_4'')$$

voraussetzen darf, sondern vielmehr die Beziehung

$$(\text{Ti}^{\cdot}) = \frac{1}{2}(\text{C}_2\text{O}_4^{''}) + \frac{1}{2n-m} (\text{Ti}_m(\text{C}_2\text{O}_4)_n)^{(2n-m-1)},$$

oder wie sich als einfachster Fall ($n = m = 1$) hier ergab:

$$\text{Ti}^{\cdot} = \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{''} + \text{TiC}_2\text{O}_4'.$$

Außerdem ist bei diesem immerhin ziemlich löslichen Salz zu gewärtigen, dass seine Gesamtkonzentration nicht mit seiner Ionenkonzentration gleichgesetzt werden darf.¹ Es war daher erforderlich, die maßgebenden Ionenarten Ti^{\cdot} und $\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ unabhängig zu bestimmen. Die Kenntnis der Ti^{\cdot} -Konzentrationen hofften wir gemäß der NERNSTSCHEN Formel durch EMK.-Messungen von zwei Ti -Elektroden zu erhalten, deren eine in einer Lösung von bekanntem Ti^{\cdot} -Ionengehalt (z. B. TiNO_3), die andere in der mit $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gesättigten Lösung sich befand. Ob die Ti -Elektroden zu diesem Zwecke brauchbar sind, wurde zunächst geprüft, indem wir sie in Lösungen verschiedener bekannter Konzentrationen untersuchten. Die Zahlenwerte bedeuten die EMK. gegen 0.1-N. E. (gemessen wurde gegen 0.1-N. E. bei 25°, Konstanz mindestens 24 Stunden, Elektroden Pt-Spitzen überzogen mit $\text{Ti} + \text{Hg}$.

Tabelle 3.

Konzentr.	TiNO_3	$\Delta \cdot 10^3$	TiCl	$\Delta \cdot 10^3$	Ti_2SO_4	$\Delta \cdot 10^3$	Konz.	TiOH	$\Delta \cdot 10^3$
gesättigt ¹	0.7105	43.7	0.7752	43.2	0.7330	40.4	0.757	0.6786	54.5
$\frac{1}{10}$ ges.	0.7542	48.7	0.8184	12.8	0.7734	41.3	0.0757	0.7331	56.2
$\frac{1}{100}$ "	0.8029	26.6	0.8312	6.8	0.8147	17.8	0.00757	0.7893	38.2
$\frac{1}{1000}$ "	0.8305		0.8380		0.8325		0.000757	0.8275	

¹ Sättigungskonzentrationen (25°): $\text{TiNO}_3 = 0.433$; $\text{TiCl} = 0.0161$; $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = 0.1101$ Mol/l.

Wie ersichtlich, entsprechen die EMK.-Differenzen (die übrigens sehr konstant und reproduzierbar sind) für 10fache Verdünnung auch nicht annähernd der theoretischen Differenz $\Delta = 59$ Millivolt für einwertige Ionen. Die Vermutung, dass hierfür die Auflösung des Elektrodenmetalls durch Luftzutritt verantwortlich sei, scheint aber nicht zuzutreffen. Wenigstens konnten bei dauerndem Durchleiten von Wasserstoff durch die Lösungen keine anderen Resultate erzielt werden.

Wir versuchten weiter die Anwendbarkeit von Elektroden dritter Art nach LUTHER, indem wir die Kombination $\text{Ag} | \text{AgJ} | \text{TiJ}$ in

¹ Vgl. ABEGE und PICK, Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1905), Heft 11, S. 25—71.

den Thallolösungen als Elektrode anwandten; hier konnten keinerlei konstante Potentiale erzielt werden; die Schwankungen beliefen sich auf etwa 50 Millivolt. Vielleicht sind die Bodenkörper AgJ und TlJ nebeneinander nicht stabil und bilden Mischkristalle. Wir verzichteten daher auf die Messung der Tl⁺-Konzentrationen und bestimmten dafür die C₂O₄²⁻ mit Hilfe der von SCHÄFER und ABEGG¹ erprobten Ag | Ag₂C₂O₄-Elektrode. Dabei legten wir als Vergleichswert zu grunde, dass diese Elektrode in einer Lösung von 0.5 mol. K₂C₂O₄, deren C₂O₄²⁻-Ionengehalt nach der Leitfähigkeit zu 0.288 mol. C₂O₄²⁻ im Liter angenommen wurde, gegen die 1/10-Normalelektrode (0.1-N. E.) positiver Pol wird und die EMK. 0.143 Volt liefert. Wir benutzten demnach die Formel zur Berechnung der C₂O₄²⁻-Konzentration x unserer Lösungen aus der EMK. ε gegen die 0.1-N. E.

$$0.143 - \varepsilon = 0.0295 \log \frac{x}{0.288}$$

oder $\log x = \frac{0.143 - \varepsilon}{0.0295} + \log 0.288.$

Die gemessenen Oxalatpotentiale sind in folgender Tabelle 4 unter ε angegeben. Daraus berechnen sich die in Spalte 4 angegebenen C₂O₄²⁻-Konzentrationen:

Tabelle 4.

Nr.	1 mol. Konz. des TlNO ₃	2 Gesamt- lös. Mol Tl ₂ C ₂ O ₄	3 ε	4 Konz. C ₂ O ₄ ²⁻	5 Tl ⁺	6 Konz. TlC ₂ O ₄ ²⁻	7 $L \cdot 10^{-5} =$ (Tl ⁺) ² (C ₂ O ₄ ²⁻)	8 $k =$ TlC ₂ O ₄ ²⁻ Tl ⁺ C ₂ O ₄ ²⁻
1	0	0.03768	0.1915	$6.51 \cdot 10^{-3}$	$44.0 \cdot 10^{-3}$	$31 \cdot 10^{-3}$	1.26 (1.56)	108
2	0.04114	0.0264	0.2005	$3.24 \cdot 10^{-3}$	$65.5 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	1.39	108
3	0.0799	0.0195	0.2080	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$86.1 \cdot 10^{-3}$	$17.5 \cdot 10^{-3}$	1.33	113
4	0.1597	0.01235	0.2180	$0.83 \cdot 10^{-3}$	$131.4 \cdot 10^{-3}$	$11.3 \cdot 10^{-3}$	1.43	104
Mittel: 1.38								108

In den TlNO₃-haltigen Lösungen war der wesentliche Teil der vorhandenen Tl⁺-Ionen vom Nitrat gemäfs seiner Dissoziation geliefert. Dieser Betrag (1) wurde aus den Angaben von NOYES² berechnet; dazu ist zu addieren der Betrag (2) der vom Tl₂C₂O₄ durch

¹ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 2.

² Z. phys. Chem. 6 (1890), 241.

die Ionisation in $2\text{Ti}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gebildeten Ionen, der also einfach = $2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gesetzt werden muss. Endlich ist in Rechnung zu stellen die Ti^+ -Konzentration (3), die aus der Dissoziation des $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in Ti^+ und den Komplex TiC_2O_4^- resultiert. So berechnet sich z. B. für Nr. 4:

$$\begin{aligned} (1) \quad \text{Ti}^+ \text{ aus } \text{TiNO}_3 &= 0.1184 \\ (2) \quad \text{Ti}^+ \text{ aus } 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} &= 0.00166 \end{aligned} \} \text{ zusammen: } 0.1201.$$

Es wurde angenommen, wie aus den nachher mitzuteilenden Leitfähigkeitsmessungen hervorging, dass keine wesentliche Menge (nämlich nur 0.0002 Mol) des Salzes $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in undissoziierter Form vorhanden sei, sondern dass der Rest von der ternären Dissoziation in $2\text{Ti}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ praktisch vollständig binär in $\text{Ti}^+ + \text{TiC}_2\text{O}_4^-$ ionisiert sei.

Danach ergibt sich für Lösung 4: von 0.01235 Mol sind ternär dissoziiert (in $2\text{Ti}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) $0.83 \cdot 10^{-3}$, daraus $\text{Ti}^+ 1.66 \cdot 10^{-3}$, der Rest binär (in $\text{Ti}^+ + \text{TiC}_2\text{O}_4^-$, also $11.52 \cdot 10^{-3}$, daraus $\text{Ti}^+ 11.52 \cdot 10^{-3}$.

Wie die Rechnung lehrte, wird der Anschluss zwischen Theorie und Experiment noch besser, wenn man das undissozierte $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nicht als vollständig verschwindend, sondern als $0.2 \cdot 10^{-3}$ ansetzt. Wir rechneten daher in diesem Falle mit der binär dissozierten Menge $11.32 \cdot 10^{-3}$.

Analog wurden die Ti^+ -Konzentrationen für die übrigen Lösungen berechnet, immer unter Zugrundelegung, dass die undissozierte Menge zu allen an $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gesättigten Lösungen $0.2 \cdot 10^{-3}$ betrage. In der Lösung 1 ohne TiNO_3 -Zusatz konnte außerdem aus der Leitfähigkeit für die gesättigte Lösung unter Annahme des Rechnungsschemas A_v/A_o die Ti^+ -Konzentration zu 0.0467 berechnet werden, was nahe mit dem Wert von Tabelle 4 stimmt, und für L den Wert $1.56 \cdot 10^{-5}$ gibt. Das Mittel beider verschieden berechneten Werte stimmt vorzüglich zu den übrigen.

Das unter L tabellierte Löslichkeitsprodukt zeigt durch seine Konstanz, dass die zugrunde gelegten Annahmen zutreffen, also dass

1. in allen $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -gesättigten Lösungen undissoziiert vorhanden ist ca. $0.2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l,
2. dass die $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Konzentration dem Oxalatpotential entspricht,
3. dass die Ti^+ -Konzentration zum wesentlichen Teil der binären Dissoziation in Ti^+ und Komplex TiC_2O_4^- entstammt, zu einem kleineren Teil der ternären Dissoziation.

Die so erlangte Kenntnis der in diesen Lösungen nebeneinander existierenden und in Tabelle 4 aufgezählten Ionenarten erlaubt noch

weiter, die Stabilitätskonstante k des Komplexes $\text{TiC}_2\text{O}_4'$ zu berechnen; sie ist nämlich (Tab. 4, Spalte 8) gemäß dem Massenwirkungsgesetz

$$k = \frac{(\text{TiC}_2\text{O}_4')}{(\text{Ti}) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4'')} = 108.$$

Weiter können wir nun unser Löslichkeitsprodukt $L = 1.38 \cdot 10^{-5}$ dazu verwerten, in den Lösungen mit Oxalatüberschuss (Tabelle 2) die Verhältnisse näher zu berechnen. Wir erhalten zunächst mittels der Oxalatpotentiale die Konzentrationen von $\text{C}_2\text{O}_4''$, aus diesen mittels des Löslichkeitsprodukts die Konzentrationen von Ti^+ und mittels k die Konzentrationen von $\text{TiC}_2\text{O}_4'$ -Komplex.

Tabelle 5.

Nr.	1 Zusatz	2 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3 ϵ	4 $\text{C}_2\text{O}_4''$	5 Ti^+	6 $\text{TiC}_2\text{O}_4'$	7 $\frac{1}{2}(\text{Ti}^+ + \text{TiC}_2\text{O}_4')$
5	0.0498	0.0351	0.1580	0.0891	0.0125	0.0120	0.0123
6	0.0996	0.03565	0.1790	0.0171	0.0285	0.0527	0.0406
7	0.2467	0.0390	0.1615	0.0679	0.0143	0.105	0.0596
8	0.4886	0.04506	0.1460	0.227	0.00787	0.191	0.0995
9	0.9785	0.05536	0.1290	0.860	0.00401	0.372	0.188

Die hiernach in den Lösungen vorhandenen Ionenarten finden sich in den Kolumnen 4, 5, 6 berechnet, doch zeigt der Vergleich von Spalte 7, die das hieraus abgeleitete Gesamt-Tl enthält, keine sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem durch Versuch gefundenen Wert (Spalte 2). Der letztere ist in den höheren Konzentrationen kleiner als die Theorie voraussieht. Es könnte aber viel daran liegen, dass alle die theoretisch abgeleiteten Werte auf den durch Potentialmessungen ermittelten $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Konzentrationen beruhen. Soviel ist aber mindestens qualitativ sicher, dass der verschiedene Effekt des Ti^+ - und des $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Zusatzes durch die erhebliche Komplexbildung zu erklären ist, die im letzteren Falle sich über die bei Ti^+ -Zusatz allein geltend machende Löslichkeiterniedrigung superponiert.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit von $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gab folgende Resultate:

(S. Tabelle 6, S. 412.)

Die Lösungen waren mit Wasser von $\alpha = 2 \cdot 10^{-6}$ hergestellt. Zwei unabhängige Versuchsreihen ergaben genau übereinstimmend

Tabelle 6.

Konz. $\frac{1}{2}\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\times 10^6$	A	A f. äq.-norm. $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ca.	A $\frac{1}{2}\text{Tl}_2\text{CO}_3$	A $\frac{1}{2}\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$	A $\frac{1}{2}\text{Tl}_2\text{SO}_4$	Verdünnng. v
gesättigt = 0.07536	6793	90.1	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ ges. = 0.376	3883	103.1	121	93.5	105	113.1	32
$\frac{1}{4}$ „ = 0.188	2173	105.3	127	107.3	118	122.9	64
$\frac{1}{8}$ „ = 0.094	1188	126.1	132	119.2	128.5	131.2	128
$\frac{1}{16}$ „ = 0.047	642	136.3	137	129.9	139	138.3	256
$\frac{1}{32}$ „ = 0.0235	343	145.6	139	137.1	147.7	143.1	512
$\frac{1}{64}$ „ = 0.0127	180	152.8	142	143.4	153.5	146.4	1024
$\frac{1}{128}$ „ = 0.0058	91.8	155.9	21	50	48.5	33	$A_{1024} - A_{32}$
$\frac{1}{256}$ „ = 0.0029	49.3	167.4					
$\frac{1}{512}$ „ = 0.0015	26.3	178.7					
$\frac{1}{1024}$ „ = 0.00075	14.9	202.5					

obige Werte. Wie die daneben gestellten Zahlen für $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zeigen, ist die Leitfähigkeit bei höheren Konzentrationen für das Tl-Salz erheblich geringer (Tl⁺ und K⁺ sind fast gleich beweglich). Das spricht dafür, dass auch die Ionisation hier geringer ist als beim K-Salz. Bemerkenswert ist aber, dass bei größeren Verdünnungen das Tl-Salz an Leitfähigkeit das K-Salz überholt und dabei gleichzeitig seinen aus den Beweglichkeiten der Ionen zu ungefähr 146 (25°) anzunehmenden Grenzwert stark überschreitet. Dies kann nicht anders denn als Folge einer Hydrolyse aufgefasst werden und es fragt sich, ob diese durch die Schwäche der Säure oder der Base hervorgerufen wird.

Nach den Messungen von FRANKE¹ sehen wir, dass auch die anderen Thallosalze bis zu Verdünnungen von 1024 l/Aq. einen derartigen Gang zeigen, der mit zunehmender Schwäche des Anions stärker wird, wie sich aus der 2. Hälfte von Tabelle 6 aus den Werten $A_{1024} - A_{32}$ erkennen lässt. Da die Oxalate starker Kationen sich normal verhalten, so wird man annehmen müssen, dass im $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ die Kombination einer mäfsig starken Säure mit einer schwachen Base vorliegt.

Für die Schwäche der Base TlOH spricht ferner noch ihre sehr kleine Bildungswärme, sowie insbesondere ihre leichte Dehydratisierbarkeit, die offenbar mit der Elektroaffinität des Kations parallel geht. Davon überzeugt man sich leicht, wenn man in dieser Hinsicht etwa die Reihe KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Cu(OH)₂, AgOH, HgO betrachtet.²

¹ s. KOHLRAUSCH und HOLBORN, S. 165.

² Vgl. ABEGG, *Handb. d. anorg. Chem.*, II, 2, S. 3, Leipzig 1905.

II. Thallioxalat.

Zur Feststellung der Komplexbildungstendenz des Thallioxalats, deren Unterschied von den entsprechenden Größen der Thallostufe Interesse verdienen, wurde versucht, $Tl_2(C_2O_4)_3$ aus annähernd äquivalenten Mengen frisch gefällten Hydroxyds $Tl(OH)_3$ und Oxalsäure herzustellen. Das schwer lösliche reinweisse Pulver, welches man so erhält, wurde zuerst mit Wasser gewaschen, um dann seine Wasserlöslichkeit zu bestimmen. Da es jedoch, wie die Bräunung zeigte, hydrolytisch gespalten zu werden schien, so nahmen wir statt reinen Wassers eine verdünnte Lösung von $K_2C_2O_4$ (0.0498 mol.). Qualitativ wurde festgestellt, dass selbst konzentrierte Lösungen von $K_2C_2O_4$ nur wenig Thallioxalat auflösten, die Komplexbildungstendenz also wider Erwarten recht klein sein muss. Auch beim Schütteln mit solchen Lösungen trat, wenn auch erheblich langsamer als in reinem Wasser, Bräunung ein. In der Lösung selbst war keine Spur von Thallisalz durch die sehr empfindliche KJ-Probe (Jodausscheidung) nachzuweisen; dagegen waren messbare Mengen von Thallosalz vorhanden.

Wandte man als Lösungsmittel die gleiche $K_2C_2O_4$ -Lösung (0.0498 mol.) an, die zugleich an $Tl_2C_2O_4$ (s. vor. Abschnitt) gesättigt war, so war Thallisalz nachweisbar, ohne jedoch konstante Jodtitrationen zu ergeben.

Der Versuch, die Tl^{III} -Ionenkonzentration durch Messung von Oxydationspotentialen¹ festzustellen, schlug zwar fehl, brachte jedoch die Erklärung für die beschriebenen Erscheinungen. Die Potentiale verschoben sich nämlich während der Messungen sehr schnell nach der Reduktionsseite, d. h. im Sinne wachsender Thallo- und abnehmender Thallikonzentration.

Das Thallisalz reduziert sich also, und zwar auf Kosten der Oxalionen, analog wie dies bei Lichtwirkung schon lange für Ferrioxalat und Merkurioxalat bekannt ist. Der Nachweis einer CO_2 -Entwickelung gelang leicht, indem man (bei 25°) eine mit feuchtem Thallioxalat beschickte Flasche an einer Barytwasserabsorptionsvorrichtung anschloss, die gegen die Luft- CO_2 geschützt war. In der Wärme stellt sich die CO_2 -Entwickelung stürmisch ein, wobei neben weissem Thallooxalat braunes $Tl(OH)_3$ entsteht. CO_3^{2-} -Ionen können wegen der Hydrolyse neben Thallionen nicht in messbarem Betrage bestehen, daher die Hydroxydabscheidung.

¹ S. SPENCER U. ABEGG, Z. anorg. Chem. 44 (1905), 379.

Die in der Literatur¹ beschriebenen Thallioxalkomplexsalze müssen sonach als jedenfalls sehr labile Verbindungen gelten.

Die sehr interessanten Gleichgewichte, die man möglicherweise erreichen kann, wenn man die Zersetzung im geschlossenen Gefäß bis zur Erreichung eines CO_2 -Gleichgewichtsdruckes sich abspielen lässt, und die über die Tendenz der Reaktion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2$ Aufschluß geben würden, sollen einer besonderen Untersuchung unterzogen werden.

¹ s. z. B. RABE und STEINMETZ, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 88. Die hier aufgeführten analytischen Daten lassen zum mindesten die Möglichkeit offen, daß das Tl in der *i*- und *o*-Stufe gemischt vorlag.

Breslau, Anorg. Abteilg. d. Chem. Univ.-Laboratoriums, 18. Juli 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1905.

**Mineralogisch-chemische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

I.

Über Tellur-Wismut.

Von

K. MÖNKEMEYER.

Mit 1 Figur im Text.

Über die Konstitution und die Kristallform der Tellurwismut-mineralien herrschen mannigfache, oft sehr voneinander abweichende Ansichten. Es ergab sich die Notwendigkeit, auf synthetischem Wege zu versuchen, die Frage nach den diesen Mineralien zugrunde liegenden Verbindungen und der Kristallform dieser Verbindungen zu entscheiden. Zu diesem Zweck wurden folgende Schmelzdiagramme ausgearbeitet:

Bi—Te	Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3
Bi—Se	Bi_2Te_3 — Bi_2S_3
Bi—S	Bi_2Se_3 — Bi_2S_3 .

In der vorliegenden Mitteilung wird das Diagramm Wismut-Tellur behandelt, durch das festgestellt werden soll, welche Verbindungen zwischen Wismut und Tellur vorkommen können. Angegeben in der Literatur sind die folgenden:

Bi_2Te_3 , Bi_3Te_4 , BiTe , Bi_2Te_2 , Bi_6Te_5 , Bi_3Te_2 , Bi_2Te .

Über die anderen Diagramme wird später berichtet werden, auch werden die ausführlichen Literaturnachweise dann gegeben werden.

Die Stoffe wurden in verschiedenen Konzentrationen nach Atomprozenten¹ zusammengeschmolzen. Es beziehen sich überhaupt sämtliche Angaben von Konzentrationen in dieser Arbeit auf Atomprozente. Das Schmelzen wurde in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase von 8 cm Länge und 1.5 cm innerer Weite vorgenommen, die sich von Sand umgeben in einem ihrer Länge entsprechenden Eisenzyliner befanden. Die Wandstärke der Gläsern betrug 1.5 mm. Zum Schutze gegen Ausstrahlung von Wärme war der Eisenzyliner in einem bedeckten Asbestzyliner aufgehängt. Verschlossen waren die Röhren mit einem durchbohrten Asbeststopfen, durch den ein Thermoelement zur Messung der Temperaturen hindurchgeführt werden konnte. Die Drähte des Thermoelementes waren, durch Glimmerstreifen isoliert, in ein aus schwer schmelzbarem Glase angefertigtes Röhrchen eingeführt, dessen Länge 15 cm und innere Weite etwas mehr als 1 mm betrug. Der äußere Durchmesser war ungefähr 2 mm. Durch Zusammenlöten wurden die Drähte mit Kupferdrähten und diese mit einem Spiegelvoltmeter verbunden. Die Temperatur dieser Lötstellen wurde zur Korrektur² der Temperaturwerte benutzt.

Die Ruhestellung der Nadel des Voltmeters wurde bei jeder Abkühlungskurve bestimmt. In den meisten Fällen zeigte das Voltmeter die Temperatur 0°. Wo dieses nicht der Fall war, wurde die Abweichung, die nicht mehr als ±2° betrug, in Rechnung gezogen.

Die erhaltenen Temperaturwerte wurden nun an die Luftthermometerskala angeschlossen. Es wurden hierzu die von HOLBORN und DAY³ angegebenen Schmelzpunkte von Zink (419°) und Antimon (630.6°) benutzt. Für Wismut wurde der Schmelzpunkt bei 267° als richtig angenommen.⁴ Mit dem Thermoelement wurden die Schmelzpunkte bei folgenden Temperaturen bestimmt: Wismut 264° (Fehler — 3°), Zink 413° (Fehler — 6°) und Antimon 621° (Fehler — 10°). Alle Temperaturangaben wurden um die sich aus diesen Differenzen bei der graphischen Darstellung ergebenden Werte erhöht.

Nachdem die Temperaturen der Knick- und Haltepunkte auf den Abkühlungskurven auf die angegebene Weise korrigiert waren,

¹ Als Atomgewichte wurden gebraucht: Bi 208.5 und Te 127.6.

² R. VOGEL, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 13.

³ *Ann. Phys.* **4** (1900), 535. 545.

⁴ HEYCOCK u. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* **61** (1862), 888.

wurden sie in Diagramme eingetragen. Um die Zeiten, während der die Temperatur bei der Abkühlung gegebenen Falles konstant blieb, genau zu bestimmen und mit den Zeiten, die bei der Abkühlung von Schmelzen anderer Konzentrationen erhalten wurden, vergleichen zu können, wurde für die Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen gesorgt. Aus diesem Grunde wurden auch stets dieselben Gewichtsmengen, nämlich 10 g, für die Aufnahme der Abkühlungskurven verwandt.

Zur Prüfung von Voltmeter und Thermoelement auf ihre Konstanz wurde der Schmelzpunkt von Wismut wiederholt bestimmt. Er wurde stets bei derselben Temperatur gefunden.

Jeder Regulus der Schmelzen wurde nach dem Erkalten von oben nach unten durchgesägt, und die eine Hälfte wurde angeschliffen und poliert. Die Schliffe wurden dann unter dem Mikroskop betrachtet und dienten dazu, die Angaben der Diagramme zu prüfen. Um die Struktur besser hervortreten zu lassen, wurden die Schliffe angeätzt. Hierzu wurde Salpetersäure und Kupferammoniumchloridlösung verwandt. Besonders letzteres Mittel erwies sich als sehr brauchbar, da hierdurch sehr scharfe Kontraste erzielt wurden.

Das benutzte Tellur wurde aus 72 % igem Rohtellur gewonnen, das von SCHEMNITZ bezogen war. Dasselbe wurde mit ziemlich starker Salpetersäure behandelt, und die Lösung filtriert und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde dann mäfsig erhitzt, um das basische Tellurnitrat zu zerlegen, und in konzentrierter Salzsäure gelöst. Saures Natriumsulfit fällte aus der Lösung das Tellur aus. Zur Reinigung desselben erwies es sich als zweckmäßig, die Operation noch einmal zu wiederholen. Zum Schluss wurde das schnell abgesaugte, amorphe, schwarze Tellur nach dem Trocknen im Exsikkator zusammengeschmolzen. Selen enthielt das Rohprodukt nicht. Das Arbeiten mit Tellur hat wegen der Giftigkeit dieses Körpers mit großer Vorsicht zu geschehen. Werden nur die geringsten Mengen von dem Organismus aufgenommen, so nimmt der Atem nach ganz kurzer Zeit einen höchst unangenehmen Geruch an, was wochenlang anhalten kann.

In der folgenden Tabelle 1 und dem Schmelzdiagramm Fig. 1 sind die aus den Abkühlungskurven erhaltenen Werte zusammengefasst. Angegeben sind neben den Konzentrationen der Legierungen

in Atom- und Gewichtsprozenten¹ die Temperaturen der Knickpunkte auf den Abkühlungskurven, wodurch der Beginn der Ausscheidung einer Kristallart angezeigt wird, ferner die Temperaturen der eutektischen Kristallisationen, der gleichzeitigen Ausscheidung zweier Kristallarten. In Klammer sind in der Tabelle neben diesen Temperaturen die Zeiten der eutektischen Kristallisationen in Sekunden beigegeben; in dem Diagramm sind diese durch Senkrechte, deren Längen den Zeiten proportional sind, angedeutet.

Tabelle 1.

Wismutgehalt der Legierungen Atomprozente	Gewichtsprozente	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation
100	100	267 (205)	
99	99.43	—	261 (175)
95	96.89	294	261 (185)
90	93.63	334	261 (170)
80	86.73	402	261 (145)
70	79.22	452	261 (100)
60	71.02	499	261 (85)
50	62.04	539	261 (35)
45	57.21	561	—
Bi ₂ Te ₃	40	573 (155)	
	35	570	—
	30	562	388 (35)
	25	545	386 (50)
	20	521	387 (70)
	15	476	388 (90)
	10	411	388 (100)
	5	408	388 (35)
	0	428 (145)	

Die Schmelzkurve der Wismut-Tellurlegierungen zeigt außer den Schmelzpunkten der reinen Stoffe bei *A* und *E* ein Maximum *C* und zwei eutektische Punkte *B* und *D*. Die Zusammensetzung und die Schmelzpunkte der diesen Punkten entsprechenden Legierungen sind in Tabelle 2 eingetragen. Da die Schmelzen dieser Konzentrationen bei einer bestimmten Temperatur kristallisieren, so findet man auf den Abkühlungskurven nur Haltepunkte. Die Schmelzen

¹ Gewichtsprozente Bi = $\frac{100 \cdot p \cdot \text{Atomgewicht Bi}}{(100-p) \cdot \text{Atomgewicht Te} + p \cdot \text{Atomgewicht Bi}}$
p bedeutet die Anzahl der Atomprozente an Wismut.

Tabelle 2.

	Wismutgehalt der Legierungen Atomprozente		Bestandteile	Schmelz- punkt
	Gewichtsprozente			
A	100	100	Bi	267 °
B	98.5	99.08	Bi + Bi ₂ Te ₃	261
C	40	52.14	Bi ₂ Te ₃	573
D	9	13.91	Bi ₂ Te ₃ + Te	388
E	0	0	Te	428

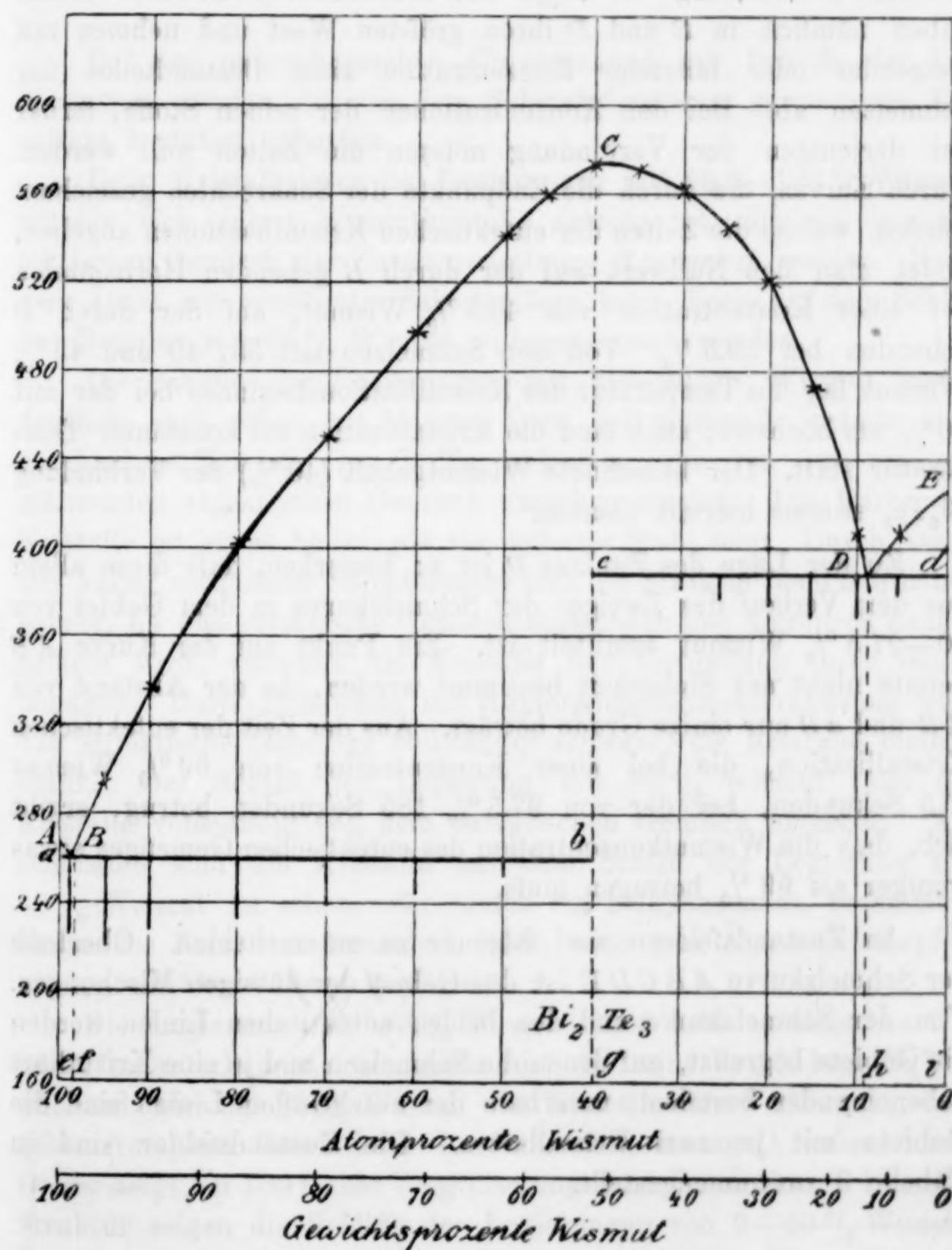


Fig. 1. Schmelzdiagramm Bi—Te.

aller anderen Konzentrationen kristallisieren in Temperaturintervallen. Es scheidet sich zunächst eine Kristallart aus, was sich auf der Abkühlungskurve durch einen Knick bemerkbar macht, und dann bei einer tieferen Temperatur, der Temperatur der eutektischen Punkte, noch eine zweite. Die Temperatur bleibt während der gleichzeitigen Ausscheidung je zweier Kristallarten konstant.

Die Zeiten der eutektischen Kristallisationen kann man zur näheren Bestimmung der Lage des Maximums benutzen.¹ Diese haben nämlich in *B* und *D* ihren größten Wert und nehmen mit steigender oder fallender Konzentration eines Bestandteiles der Schmelzen ab. Bei den Konzentrationen der reinen Stoffe, ferner bei derjenigen der Verbindung müssen die Zeiten null werden. Durch Kurven, die durch die Endpunkte der Senkrechten gezeichnet werden, welche die Zeiten der eutektischen Kristallisationen angeben, findet man den Nullwert auf der durch *B* gehenden Horizontalen bei einer Konzentration von 40.5 % Wismut, auf der durch *D* gehenden bei 39.5 %. Von den Schmelzen mit 35, 40 und 45 % Wismut lag die Temperatur des Kristallisationsbeginnes bei der mit 40 % am höchsten, auch fand die Kristallisation bei konstanter Temperatur statt. Der berechnete Wismutgehalt (40 %) der Verbindung Bi_2Te_3 stimmt hiermit überein.

Zu der Lage des Punktes *B* ist zu bemerken, daß diese allein aus dem Verlauf des Zweiges der Schmelzkurve in dem Gebiet von 40—97.5 % Wismut ermittelt ist. Ein Punkt auf der Kurve *AB* konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da der Abstand von *AB* und *aB* nur einige Grade beträgt. Aus der Zeit der eutektischen Kristallisation, die bei einer Konzentration von 99 % Wismut 175 Sekunden, bei der von 97.5 % 185 Sekunden betrug, ergibt sich, daß die Wismutkonzentration des eutektischen Gemenges etwas weniger als 99 % betragen muß.

An Zustandsfeldern sind folgende zu unterscheiden. Oberhalb der Schmelzkurve *ABCDE* ist das Gebiet der flüssigen Mischungen. Von der Schmelzkurve und den beiden eutektischen Linien werden die Gebiete begrenzt, auf denen die Schmelzen und je eine Kristallart nebeneinander bestehen; unterhalb der eutektischen Linien sind die Gebiete mit je zwei Kristallarten. Die Zustandsfelder sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

¹ Vergl. G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1902), 303.

Tabelle 3.

Zustandsfelder mit einer Kristallart		mit 2 Kristallarten	
<i>A Ba</i>	Bi	<i>a Bef</i>	Bi
<i>CB b</i>	<i>Bi₂Te₃</i>	<i>B b f g</i>	<i>Bi₂Te₃</i>
<i>CD c</i>		<i>c D g h</i>	<i>Bi₂Te₃</i>
<i>ED d</i>	Te	<i>D d h i</i>	Te

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Schritte der Legierungen wurden die aus dem Schmelzdiagramm gewonnenen Resultate bestätigt gefunden.

Beim Kristallisieren der Legierungen mit 98.5—100 % Wismut müssen sich zuerst Wismutkristalle ausscheiden, die von dem eutektischen Gemisch der Zusammensetzung *B* umgeben werden. Nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure kann dieses auf dem Schliff des Regulus mit 99 % Wismut wahrgenommen werden.

Die Schritte der Legierungen mit 40—98.5 % Wismut lassen deutlich, auch schon mit bloßem Auge, hell glänzende, primär ausgeschiedene Kristalle von Bi_2Te_3 erkennen, die von dem weniger glänzenden eutektischen Gemisch umgeben werden. Die Farbe der Kristalle ist etwas heller, als sie polierter Stahl zeigt. Durch Ätzen mit kalter verdünnter Salpetersäure tritt die Struktur noch deutlicher hervor, da das eutektische Gemisch angegriffen und hierdurch dunkel gefärbt wird, während die Kristalle der Verbindung ihren Glanz behalten. Durch Behandeln mit Kupferammoniumchloridlösung wird das eutektische Gemenge vollständig schwarz, die Kristalle bleiben blank. Der Schliff der Legierung mit 80 % Wismut zeigt die Kristalle vollständig von dem eutektischen Gemisch umgeben. Am schönsten sind die Kristalle auf dem Schliff der Legierung mit 60 % Wismut zu sehen. Sie bilden ein hellglänzendes, zusammenhängendes Netz, was besonders schön nach dem Ätzen mit Kupferammoniumchloridlösung hervortritt.

Die Legierung mit 40 % Wismut lässt kein eutektisches Gemisch mehr erkennen; wir haben hier die reine Verbindung Bi_2Te_3 , während wir bei 35 % Wismut die Kristalle der Verbindung, umgeben von dem Eutektikum der Zusammensetzung *D*, wahrnehmen. Dieses zeigt bei 100 facher Vergrößerung Lamellarstruktur. Dieselbe Struktur zeigen die Schritte der Legierungen von 9—40 % Wismut. Die Menge des eutektischen Gemenges nimmt bei diesen Konzen-

trationen, umgekehrt wie in dem Gebiet von 40—98.5 % Wismut, mit fallendem Gehalt an Wismut zu; der Schliff der Legierung mit 10 % Wismut zeigt nur noch ganz wenige Kristalle von Bi_2Te_3 .

Beträgt der Wismutgehalt weniger als 9 %, so zeigen die Schritte eine andere Struktur. Das eutektische Gemisch ist dasselbe wie vorhin, primär sind hier aber Tellurkristalle von undeutlicher Umgrenzung abgeschieden.

Sowohl aus dem Schmelzdiagramm wie aus der mikroskopischen Untersuchung der Schritte folgt, dass Bi_2Te_3 die einzige zwischen Wismut und Tellur existierende Verbindung ist.

Herrn Prof. TAMMANN danke ich für sein gütiges Interesse an der Arbeit.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1905.

Jodometrische Bestimmung von Aluminium in Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat.

Von

S. E. MOODY.¹

Ein Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Aluminium in Aluminiumsalzen ist von STOCK² beschrieben worden, der seine Methode auf eine Reaktion basiert, welche durch die folgende Gleichung dargestellt wird. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{J}$. Die Gleichung sagt, dass beim gleichzeitigen Zusatz von Kaliumjodid und -jodat zu einer Aluminiumsulfatlösung Jod frei gemacht wird. Es zeigte sich jedoch, dass bei der Einwirkung des Jodid-Jodatgemisches auf eine Lösung von Kaliumalaun nur ungefähr $\frac{2}{3}$ des dem Aluminium entsprechenden Jods frei auftritt. Hierdurch wurde der Gedanke nahegelegt, dass die Reaktion nicht nach der angegebenen Gleichung verlaufe und dass der Niederschlag kein einfaches Hydroxyd sei. Beim Glühen des Niederschlages jedoch fand sich die gesamte vorhandene Aluminiummenge, und da der Niederschlag analytisch wertvolle Eigenschaften hat, so ist das Verfahren leicht ausführbar und man hat somit, wie STOCK sagt, eine ausgezeichnete gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Aluminiums.

Bei Anwendung von Aluminiumchlorid $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden bei gleicher Arbeitsweise ähnliche Resultate erhalten und nach dem Lösen des Niederschlages in Schwefelsäure und Zusatz von Silber-

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900), 548.

nitrat zur verdünnten Lösung entstand ein deutlicher Niederschlag von Chlorsilber, der nach dem Waschen, Trocknen und Wägen ungefähr einem Drittel der im ursprünglichen Aluminiumchlorid enthaltenen Chlormenge entsprach. Dies zeigt an, dass beim Zusatz von Kaliumjodid und -jodat ein Oxychlorid gebildet wird; überdies findet nach Entfernen des freigemachten Jods durch Thiosulfat beim Stehen der Mischung fortschreitende Hydrolyse statt, wie sich durch die Wiederkehr der Jodfärbung zu erkennen gibt, und diese Hydrolyse kann beschleunigt werden durch Erhitzen nach Zusatz von überschüssigem Thiosulfat zur Aufnahme des freigemachten Jods. Deswegen machte ich den Versuch, die Reaktion zwischen dem Jodid-Jodatgemisch und dem Aluminiumchlorid oder -alaun zu Ende zu führen, durch Erhitzen der Lösung in einem Voitkolben, durch den Dampf oder besser Wasserstoff hindurchging zum Übertreiben des freigemachten Jods in eine mit Jodkaliumlösung beschickte Vorlage. Das absorbierte Jod wurde mit $\frac{1}{10}$ n.-Natriumthiosulfat titriert. Tabelle I gibt die nach dieser Methode erhaltenen Resultate, wobei die Einzelheiten der Versuche mit Dampf unter A, die Versuche mit Wasserstoff unter B aufgenommen sind.

Tabelle I.

Aluminium-chloridlösung (ca. $\frac{1}{10}$ n.) ccm	KJO ₃ in g	KJ in g	Zeit in Min.	Verbrauchtes Na ₂ S ₂ O ₃ (ca. $\frac{1}{10}$ n.) ccm	Al ₂ O ₃ berech. in g	Differenz in g
A						
25	0.3	1.0	25	25.05	0.0427	-0.0007
25	0.3	1.0	90	25.15	0.0428	-0.0006
B						
25	0.3	1.0	20	25.05	0.0427	-0.0007
25	0.3	1.0	15	25.10	0.0428	-0.0006
25	0.3	1.0	15	25.00 ¹	0.0426	-0.0009
25	0.3	1.0	15	25.00 ¹	0.0426	-0.0009

Bei diesen Versuchen wurde das Jodid-Jodatgemisch hergestellt durch genaues Neutralisieren von Jodsäure mit Kaliumhydroxyd, Zusatz eines kleinen Jodsäurekristalles, Lösen des Kaliumjodids in

¹ Neuer Titer.

der Flüssigkeit und Wegnahme des freigemachten Jods mit einem oder zwei Tropfen Natriumthiosulfat. Dieses Gemisch gab ich gleichzeitig mit dem Aluminiumchlorid in den Voitkolben und erhitzte das Ganze im Strom von Dampf oder Wasserstoff.

Bei Anwendung des Verfahrens auf eine Lösung von Kaliumalaun wurden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen erhalten.

Tabelle II.

Aluminium-kaliumalaunlsg. (ca. $\frac{1}{10}$ n.) ccm	KJO ₃ in g	KJ in g	Zeit in Min.	Verbrauchtes Na ₂ S ₂ O ₈ (ca. $\frac{1}{10}$ n.) ccm	Al ₂ O ₃ berech. in g	Al ₂ O ₃ gefunden. in g	Diffe- renz in g
25	0.3	1.0	30	24.55	0.0410	0.0414	-0.0004
25	0.3	1.0	30	24.60	0.0411	0.0416	-0.0005
25	0.3	1.0	25	24.50	0.0409	0.0414	-0.0005
25	0.3	1.0	30	24.70	0.0413	0.0416	-0.0003
25	0.3	1.0	35	24.50	0.0409	0.0415	-0.0006
25	0.3	1.0	30	24.55	0.0410	0.0415	-0.0005
25	0.3	1.0	25	24.50	0.0409	0.0415	-0.0006

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse von Versuchen mit Ammoniumalaun zusammengestellt.

Tabelle III.

Ammonalaunlsg. (ca. $\frac{1}{10}$ norm.) in ccm	KJO ₃ in g	KJ in g	Zeit in Minut.	Verbrauchtes Na ₂ S ₂ O ₈ (ca. $\frac{1}{10}$ n.) ccm	Al ₂ O ₃ berechn. in g	Differenz in g
25	0.3	1.0	20	25.20	0.0429	+0.0007
25	0.3	1.0	15	25.17	0.0429	+0.0007
25	0.3	1.0	20	25.10 ²	0.0427	+0.0005
25	0.3	1.0	25	25.20 ²	0.0429	+0.0007
25 ¹	0.3	1.0	12	25.70 ²	0.0421	-0.0001
25 ¹	0.3	1.0	12	24.65 ²	0.0420	-0.0002
25	0.3	1.0	20	25.20 ³	0.0430	+0.0008
25	0.3	1.0	25	25.15 ³	0.0429	+0.0007
25	0.3	2.0	25	25.20 ³	0.0430	+0.0008
25	0.3	2.0	20	25.15 ³	0.0429	+0.0007

¹ Flüssigkeit im Voitkolben nicht klar.² Neuer Titer.³ Neuer Titer.

Diese Versuche gaben zu hohe Werte und führten zu der Vermutung, dass das Jodsäuregemisch auf Ammoniumsulfat einwirkt, so dass weiteres Jod frei gemacht wird. Versuche mit Ammoniumsulfat bestätigten diese Annahme, und demnach ist das Verfahren weniger zuverlässig in Gegenwart von Ammonsalzen. In der Tat kann Ammoniumsulfat in den angewandten Mengen vollständig im Laufe von drei Stunden hydrolysiert werden, wobei etwa die Hälfte der durch die bei der Hydrolyse gebildete Schwefelsäure freigesetzten Jodmenge unter den Bedingungen der früheren Analysen für die Bestimmung in Wirksamkeit tritt. Wenn jedoch das Destillat in einer Lösung von Kaliumjodid aufgefangen wird, die hinreichend Säure enthält, um sich mit dem verflüchteten Ammoniak zu verbinden, so wird die ganze Menge Jod frei gemacht, die dem vorhandenen Sulfat entspricht und kann dann mit Natriumthiosulfat titriert werden.

Die Reaktion zwischen Jod und Ammoniak in alkalischer Lösung und die Hydrolyse der Ammonsalze sollen vom Verfasser weiter untersucht werden.

Versuche, eine vollständige Reduktion durch Erhitzen des Gemisches in einer Druckflasche zu erzielen, ergaben zu niedrige Resultate, und obgleich der Fehler nur gering war, lässt sich das Verfahren nicht zur genauen Bestimmung von gelösten Aluminiumsalzen anwenden.

Die folgende Methode kann als zuverlässig empfohlen werden; sie gibt konstante Resultate, die sowohl mit den gewichtsanalytisch gefundenen Werten übereinstimmen als auch mit den theoretischen Mengen des Aluminiums in neutralem Aluminiumchlorid, -sulfat oder -alaun. Für eine einzelne Bestimmung ist nur wenig Zeit erforderlich:

Bringe 25 ccm einer etwa $\frac{1}{10}$ n. Lösung des zu analysierenden neutralen Aluminiumsalzes in einen Voitkolben und füge ein Gemisch von 10 ccm einer Lösung von neutralem Kaliumjodat (30 g im Liter) und 1 g Kaliumjodid hinzu, lasse einen Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit gehen und erhitze 15—25 Minuten, oder so lange, bis die Flüssigkeit fast farblos ist, wobei das freigesetzte Jod in einer zur Hälfte mit Wasser und 3 g KJ beschickten DRECHSELSchen Flasche aufgefangen wird. Titriere das Jod in der

DRECHSELSchen Flasche mit Natriumthiosulfat und ebenso das im Voitkolben zurückbleibende Jod und berechne die Menge des Aluminiumoxyds, so dass 6 J einem Al_2O_3 entsprechen.

Der Verfasser möchte Herrn Professor F. A. GOOCH für seine Unterstützung bei dieser Untersuchung seinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1905.

Beiträge zur Kenntnis der Molybdate.¹

Von
ADOLF JUNIUS.

Einleitung.

Die Molybdänsäure vermag die mannigfältigsten Verbindungen mit Basen einzugehen; es wird sich empfehlen, die bei den Wolframaten angenommene Klassifizierung auch für die Molybdate aufzustellen: die erste Klasse bilden die Salze mit einem Verhältnis von Base zu Säure wie 1:1 die „normalen Molybdate“ $M_2O \cdot MoO_3 + xH_2O$; es folgen die Salze mit dem Verhältnis 3:7 resp. 5:12 die „Paramolybdate“ $3M_2O \cdot 7MoO_3 + xH_2O$ bzw. $5M_2O \cdot 12MoO_3 + xH_2O$. Zur dritten Klasse würden die Verbindungen mit dem Verhältnis 1:4 zu zählen sein, die „Metamolybdate“ $M_2O \cdot 4MoO_3 + xH_2O$. Unter diese Gruppen lassen sich jedoch nicht alle bekannten Molybdate bringen, es sind eine grosse Anzahl Molybdate mit anderen Verhältnissen zwischen Säure und Base dargestellt worden, wie dreifach-, fünffach-, achtfach-, zehnfach-saure Salze.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. von KNORRE beschäftigte sich E. SCHÄFER² mit den Parawolframaten, um definitiv zu entscheiden, ob diesen Salzen die Formel $3M_2O \cdot 7WO_3$ oder $5M_2O \cdot 12WO_3$ zukommt; seine Untersuchungen lassen die zweite Formel als am meisten berechtigt erscheinen. Bei der grossen Analogie der Wolframsäure und der Molybdänsäure schien es möglich, dass auch den Paramolybdaten nicht, wie bisher angenommen wird, die Formel $3M_2O \cdot 7MoO_3$ zukommt, sondern dass auch bei ihnen das Verhältnis von Base zu Säure 5:12 ist.

¹ Auszug für die Z. anorg. Chem. aus der Dissertation des Verfassers, Berlin 1905.

² Dissertation, Berlin 1903.

Auf Veranlassung von VON KNOTTE stellte ich eine Prüfung der Paramolybdate an und habe, um entscheiden zu können, welche Formel berechtigt ist, versucht, eine Paramolybdate von Metallen mit relativ hohem Atomgewicht darzustellen.

Des weiteren beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der elektrochemischen Gewinnung von Parasalzen und Molybdaten mit höherem Molybdänsäuregehalt.

Paramolybdate.

Über die Literatur der Paramolybdate sei folgendes erwähnt: Natriumparamolybdat stellte zuerst ZENKER¹ dar. Er stellte dafür die Formel $4\text{NaO} \cdot 9\text{MoO}_3 + 28\text{HO}$ auf. Das entsprechende Kaliumsalz gewannen als erste SVANBERG und STRUVE, sie gaben ihm die Formel $4\text{KO} \cdot 9\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$; dem entsprechenden Ammoniumsalze gaben die letzten beiden Forscher die Formel $2\text{NH}_4\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 + 3\text{HO}$.

In seinen Untersuchungen der wolframsauren Salze macht LOTZ² darauf aufmerksam, dass die für das sogen. gewöhnliche Ammoniummolybdat und die oben genannten, von ZENKER und SVANBERG und STRUVE dargestellten Alkalosalze der Molybdänsäure gefundene Zusammensetzung der Formel $3\text{MO} \cdot 7\text{MoO}_3 + x\text{HO}$ am nächsten komme. DELAFONTAINE³ zeigte, dass die Analysen jener Salze am besten mit der für die Parawolframate allgemein angenommenen Formel übereinstimmen. ULLIK,⁴ der die Analysen der bereits bekannten Alkalosalze dieser Klasse mit grösster Sorgfalt ausführte und neue Glieder dieser Reihe darstellte, bekräftigte die Ansicht von DELAFONTAINE, so dass man heute dieser Gruppe von Molybdaten allgemein die Formel $3\text{M}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ gibt. Während nun bei den Parawolframaten die einen Forscher (LOTZ, SCHEIBLER) die Formel $3\text{M}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 + x\text{aq}$ fanden, andere hingegen (LAURENT, MARIGNAC) der Formel $5\text{M}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + x\text{aq}$ den Vorzug gaben, berücksichtigte man für die entsprechenden Molybdate nur die Formel mit dem Verhältnis von Base zu Säure wie 3:7. Da nun in neuerer Zeit E. SCHÄFER⁵ definitiv dahin entschied, dass den Parawolframaten die Zusammensetzung $5\text{M}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + x\text{aq}$ entspricht, gewann wohl bei der Analogie der Molybdänsäure mit der Wolframsäure die An-

¹ *Journ. prakt. Chem.* **58**, 468.

² *Ann.* **41**, 53 u. 59.

³ *Journ. prakt. Chem.* **95**, 136.

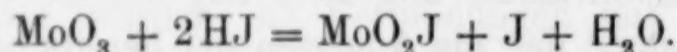
⁴ *Ann.* **144**, 216—222.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **38**, 173.

nahme obiger Formel auch für die entsprechenden Molybdate sehr grosse Wahrscheinlichkeit.

Bei den bisher bekannten Paramolybdaten ist die Differenz in der prozentischen Zusammensetzung nicht gross genug, um durch direkte Analyse zu entscheiden, welcher von beiden Formeln der Vorzug zu geben ist. Bedeutender wird diese Differenz bei den Paramolybdaten der Metalle mit relativ hohem Atomgewicht; sie beträgt z. B. für das wasserfreie Thalliumsalz im Thalloxyd- und Molybdänsäuregehalt 0.7%. Dieser Unterschied ist gross genug, um eine Entscheidung über die in Frage kommenden Formeln treffen zu können.

Eine sehr gute elektrolytische Bestimmung der Molybdänsäure veröffentlichten L. G. KOLLOCK und E. F. SMITH.¹ TERWELP² benutzte dieselbe bei seinen Arbeiten über die Molybdate und änderte sie ein wenig ab. Obwohl diese Methode brauchbar ist, konnte sie bei den von mir dargestellten Molybdaten des Tl, Ag, Cd jedoch nicht angewendet werden, da sich auch die in ihnen enthaltenen Metalle in saurer Lösung an der Kathode abscheiden. Ich benutzte daher bei meinen Analysen die von C. FRIEDHEIM und EULER³ ausgearbeitete jodometrische Bestimmung der Molybdänsäure. Molybdänsäure wird durch Jodwasserstoff quantitativ reduziert im Sinne der Gleichung:



Sie führten diese Bestimmung im BUNSENSchen Apparat aus.

Das Molybdat wird mit Kaliumjodid und Salzsäure vom spez. Gewicht 1.12 im Zersetzungskolben des BUNSENSchen Apparates erhitzt, das hierdurch frei werdende Jod wird überdestilliert und in der mit Jodkaliumlösung beschickten Vorlage absorbiert und mit Natriumthiosulfat titriert. Bei dieser Methode ist es geboten, langsam zu erhitzen, damit der über der Flüssigkeit befindliche Raum mit Joddämpfen gefüllt, die Luft also vertrieben ist; anderenfalls setzt sich die entweichende Jodwasserstoffsäure mit dem im Kolbenhalse enthaltenen Luftsauerstoff teilweise um unter Bildung von Jod und Wasser; man wird also in diesem Falle zuviel Jod und dementsprechend zuviel Molybdänsäure finden.

GOOCH und FAIRBANKS⁴ führten die Bestimmung in einer

¹ Am. Chem. Journ. 1, 329.

² Dissertation, Berlin 1903.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, Heft 14, S. 2064.

⁴ Am. Journ. Scienc. [4] 2 (1896), 156.

Kohlensäureatmosphäre aus, um so eine Oxydation des gebildeten Jodwasserstoffs zu verhüten. Der hierzu benutzte Apparat ist sehr komplizierter Konstruktion und leicht zerbrechlich.

Die Methode wurde daher dabei folgendermassen abgeändert: Als Zersetzungskolben diente ein Fraktionierkolben mit kurzem Seitenrohr; nach dem Füllen wird der Destillierkolben mit dem Ableitungsrohr verbunden, dieses in die Vorlage eingeführt und sodann ein langsamer Kohlensäurestrom durch das Seitenrohr des Fraktionierkolbens durch den ganzen Apparat geleitet, bis die Luft überall verdrängt ist. Sodann wird mittels Quetschhahnes die Verbindung zwischen Kohlensäureapparat und Destillierkolben unterbrochen, der Kolben erhitzt und nach den Angaben von FRIEDHEIM und EULER weiter verfahren.

Diese jodometrische Bestimmung ist nur solche für Molybdate anwendbar, deren Basen selbst nicht durch Jodwasserstoffsäure reduziert werden. Da bei meinem Thalliumsalz das Thallium in der Oxydulfom vorlag, konnte ich die jodometrische Bestimmung auch bei diesem Salze ohne weiteres benutzen.

In den Ammoniumsalzen wurde der Gehalt an Molybdänsäure durch vorsichtiges Erhitzen an der Luft bis zum vollständigen Austreiben des Ammoniaks ermittelt. Der Boden des Tiegels darf hierbei bis zum schwachen Glühen kommen, trotz der Flüchtigkeit der Molybdänsäure in der Rotglühhitze.

Thallium wurde als Jodür bestimmt. An Stelle der umständlichen Bestimmung auf getrocknetem Filter brachte ich das Thallogiodür im Goochtiegel zur Wägung, der sich weit leichter auf konstantes Gewicht bringen lässt.

Im Baryummolybdat wurde das Baryum mit Schwefelsäure gefällt und als Sulfat gewogen.

Silber wurde elektrolytisch bestimmt aus seinem Cyandoppelsalz. Die Anwesenheit von Molybdaten ist hierbei unschädlich. Im Silbernitrat wurde in stark cyankaliumhaltiger Lösung nach Zusatz von gewöhnlichem Ammoniummolybdat das Silber elektrolytisch bestimmt. Die Analysenresultate ergaben, dass sich nur Silber an der Kathode abgeschieden hatte. Auch im Kadmiummolybdat lässt sich aus cyankaliumhaltigen Lösungen das Kadmium elektrolytisch bestimmen.

Zur Wasserbestimmung wurden die Salze im Porzellantiegel gebrannt und geschmolzen. Das Thalliumparamolybdat muss jedoch wegen der Flüchtigkeit des Thalliums im bedeckten Tiegel erhitzt werden.

Thalliumparamolybdat.

Thalliumparamolybdat ist in Wasser unlöslich, es fällt daher beim Versetzen einer Natriumparamolybdatlösung mit einer Thalliumsalzlösung aus. Zur Darstellung wurden Thallosulfat und Natriumparamolybdat angewandt. Thallosulfat wurde durch Auflösen von metallischem Thallium in verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die so erhaltene Lösung wurde mit Alkohol versetzt und das Thallosulfat in kristallinischer Form ausgefällt. Durch Titration mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung ergab sich ein Gehalt von 84.5 % Tl_2O (berechnet 84.13 %).

Als Natriumparamolybdat wurde das auf elektrolytischem Wege gewonnene Präparat benutzt. (Analysen: S. 436.)

In die heiße Lösung von Thallosulfat wurde eine gleiche Natriumparamolybdatlösung gefügt und noch eine Zeit gekocht. Man erhält so einen gelben mikrokristallinischen Niederschlag, der sich gut absaugen lässt; der in kalten Lösungen entstehende Niederschlag lässt sich nur sehr schwer filtrieren und auswaschen. Thallosulfat war im Überschuss vorhanden, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. Das Salz wurde durch weiteres Durchsaugen der Luft und schließlich auf dem Wasserbade getrocknet. Es löst sich sehr leicht in Alkalilaugen und Alkalikarbonaten, sowie in Mineralsäuren. Beim Erhitzen färbt sich das Salz zunächst stark gelb, schmilzt bei Rotglut zu einer tiefbraunen, schließlich klaren Flüssigkeit unter teilweiser Verflüchtigung.

Analysen¹: Beim Glühen, selbst bis zum beginnenden Schmelzen verloren die gewonnenen Präparate nicht an Gewicht; sie waren mithin wasserfrei.

Berechnet für 5 $\text{Tl}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3$:	Gefunden:			Berechnet für 3 $\text{Tl}_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3$:
MoO_3 44.91	1. 45.51—45.46	2. 44.95	3. 44.89	44.21 %
Tl_2O 55.09	53.5	54.27—54.27	53.7	55.79
100.00				100.00 %

Das relativ hohe Atomgewicht des Thalliums bewirkt bei ganz geringen Verlusten an TlJ bei der Umrechnung in Prozenten einen bedeutenden Verlust an Tl_2O ; aus dem Waschwasser des TlJ schieden sich nach längerem Stehen noch Spuren eines gelben Niederschlages

¹ Bezuglich der Beleganalysen siehe Dissertation.

aus. Hieraus erklären sich wohl die etwas zu niedrigen Werte für Tl_2O . Die analytischen Ergebnisse des Molybdänsäuregehaltes sprechen aber zweifellos für die Formel: $5Tl_2O \cdot 12MoO_3$.

Baryumparamolybdat.

Dieses Salz stellten bereits SVANBERG und STRUVE¹ dar. Doch fehlt in den Analysenangaben eine Bestimmung der Molybdänsäure.

1. Versetzt man eine Chlorbaryumlösung vorsichtig mit einer solchen von Natriumparamolybdat, so entsteht ein Niederschlag, der sich jedoch in überschüssigem Baryumchlorid wieder löst. In einer solchen Lösung bildet sich nach einiger Zeit ein flockigweisser Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt und zwischen Fließpapier getrocknet.

Berechnet für $5BaO \cdot 12MoO_3 \cdot 2OH_2O$:		Gefunden:	Berechnet für $3BaO \cdot 7MoO_3 \cdot 12H_2O$:
MoO ₃	60.57	61.20—60.66	59.90 %
BaO	26.81	26.79	27.27
H ₂ O	12.62	12.56—12.50	12.83
	100.00		100.00 %

2. Eine siedende Baryumchloridlösung wurde mit einer gleichfalls heißen Lösung von Natriumparamolybdat versetzt und noch einige Zeit gekocht. Das sich bildende Salz wurde in der Wärme abgesaugt und durch weiteres Durchsaugen der Luft getrocknet.

Berechnet für $5BaO \cdot 12MoO_3 \cdot 10H_2O$:		Gefunden:
MoO ₃	64.64	64.27—64.40 %
BaO	28.62	— —
H ₂ O	6.74	6.94—6.85
	100.00	

Blei- und Kadmiummolybdat.

Trotzdem das Blei- und Kadmiumparamolybdat in analoger Weise darzustellen versucht wurde, sprachen die Analysenresultate jedoch stets für die normalen Salze.

¹ GMELIN-KRAUT 1897, Bd. 2, Abtlg. 2, S. 217.

Berechnet für PbO.MoO ₃ :		Gefunden:
PbO	60.76	— %
MoO ₃	39.24	39.35
	100.00	

Berechnet für CdO.MoO ₃ :		Gefunden:
MoO ₃	52.94	53.17 %
CdO	47.06	46.32—46.4
	100.00	

Silberparamolybdat.

Versuche zur Gewinnung des Silberparamolybats blieben gleichfalls resultatlos. Analog der Darstellung des Thalliumparamolybats wurde eine heiße Lösung von Kaliumparamolybdat in eine kochende Silbersulfatlösung gefügt; es entsteht ein gelblich-weißer Niederschlag, der sich nach längerem Kochen gut filtrieren lässt. Das Salz ist von hellgelber Farbe. Unter dem Mikroskop erkennt man feine Nadeln. Es ist wenig löslich in Wasser, mit Salzsäure bildet es Chlorsilber, mit Kalilauge zersetzt es sich unter Ausscheidung von braunem Silberoxyd, in einer wässerigen Lösung von Cyankalium löst es sich leicht.

2. Als Ausgangsprodukt dienten Silbernitrat und Natriumparamolybdat. Es ist in diesem Falle erforderlich, mit heißem Wasser sehr gut auszuwaschen, um alle Nitrate zu entfernen, da deren Anwesenheit die jodometrische Molybdänsäurebestimmung unmöglich macht. Ein Nachweisen der Salpetersäure durch Ferrosalz oder Diphenylamin nach dem Lösen der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure ist nicht möglich, da Molybdänsäure in beiden Fällen intensive Blaufärbung hervorruft.

Berechnet für Ag ₂ O·2 MoO ₃ :		Gefunden:
MoO ₃	55.38	54.93 55.12 %
Ag ₂ O	44.62	44.8—45.65 44.4—44.5
	100.00	

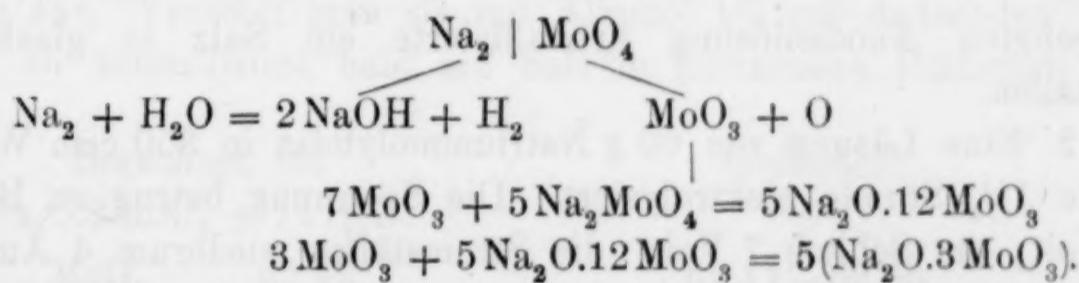
Bei einem weiteren, aus Silbernitrat und Natriumparamolybdat erhaltenen Salze ergab sich der Ag₂O-Gehalt zu 43.6 %.

Es scheint also auf keinem Zufall zu beruhen, dass im vorliegenden Salze das Verhältnis von Base zu Säure 1:2 ist.

Verhalten der Molybdate bei der Elektrolyse.

TERWELP, der die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die wässerigen Lösungen der Molybdate untersuchte, fand, dass diese Einwirkung bei der Elektrolyse ohne Diaphragma eine sehr geringe ist. Er erhielt nur an der Kathode geringe Spuren eines Niederschlages. Es ist anzunehmen, dass die normalen Molybdate, z. B. Na_2MoO_4 sich bei der Elektrolyse in das Kathion Na_2 und das Anion MoO_4 spalten. Das Kathion scheidet sich an der Kathode ab und bildet mit Wasser NaOH ; MoO_4 zerfällt an der Anode in MoO_3 und Sauerstoff. Werden Anoden- und Kathodenflüssigkeit nicht voneinander getrennt, so wird die zur Ausscheidung kommende MoO_3 sich mit der gebildeten NaOH wieder vereinigen, unter Rückbildung von Na_2MoO_4 . Der Elektrolyt bleibt somit unverändert. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn Anoden- und Kathodenraum von einander durch ein Diaphragma geschieden sind. Die Vereinigung der abgeschiedenen Molybdänsäure und der gebildeten Natronlauge wird unmöglich, die Molybdänsäure muss sich in der im Anodenraum befindlichen Molybdatlösung auflösen. Im Anodenraum können dadurch molybdänsaurereichere Salze — etwa Paramolybdate — entstehen, während im Kathodenraum der Gehalt an Natronlauge stetig wächst.

Die Entstehung des Natriummolybdats und der Molybdate mit einem noch höheren Gehalt an MoO_3 lässt sich durch folgende Gleichungen versinnbildlichen:



J. TERWEP¹ versuchte, ausgehend vom Ammoniumparamolybdat, durch Elektrolyse mit Diaphragma Molybdate mit höherem Molybdän-säuregehalt zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Bei gleichen Versuchsanordnungen gewonnene Salze zeigten nicht gleiche Zusammensetzung, und die erhaltenen Salze waren nicht einheitlich; sie entsprachen allerdings meistens einer Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

E. SCHÄFER² untersuchte das Verhalten normaler Wolframate

¹ Dissertation, Berlin 1903.

² Z. anorg. Chem. 38, 174–180.

bei der Elektrolyse und stellte auf diesem Wege Para- und Meta-wolframate, sowie Molybdänsäurehydrat dar.

Da nicht anzunehmen war, dass die Molybdänsäure sich derart anders verhalten werde wie die Wolframsäure, habe ich in analoger Weise, wie E. SCHÄFER, bei den Wolframaten versucht, aus normalen Molybdaten Parasalze und höher molybdänsäurehaltige Salze durch Elektrolyse zu gewinnen.

Die Versuchsanordnung war, wie folgt: Ein starkes Becherglas mit eingesetztem porösem Tonzyylinder dient als Elektrolysiergefäß. Der Tonzyylinder bildet den Anodenraum, der Elektrolyt wird in ihm durch ein Rührwerk bewegt, um ein leichteres Auflösen der abgeschiedenen Molybdänsäure und ein Durchmischen der Anodenlösung zu bewirken. Ein an der inneren Wandung des Diaphragmas anliegender Platinzyylinder dient als Anode, ein spiralförmig um den Tonzyylinder gebogener Platindraht als Kathode.

Elektrolyse einer Natriummolybdatlösung.

1. Der Elektrolyt enthielt 50 g normales Natriummolybdat in 350 ccm Wasser. Die Spannung sank allmählich von 10 auf 8 Volt und blieb dann konstant; die Stromstärke betrug 4 Ampère, die Stromdichte ergibt sich hieraus, da die wirksame Anodenoberfläche 60 qcm betrug, zu 6.7 Ampère pro qcm. Nach einstündigem Stromdurchgang wurde der Versuch unterbrochen, die Anodenflüssigkeit reagierte nur noch schwach alkalisch auf Lackmus. Aus der stark eingeengten Anodenlösung kristallisierte ein Salz in glasklaren Kristallen.

2. Eine Lösung von 60 g Natriummolybdat in 350 ccm Wasser wurde $1\frac{1}{4}$ Stunde elektrolysiert. Die Spannung betrug zu Beginn 10 Volt, am Schluss 7 Volt; die Stromstärke wiederum 4 Ampère.

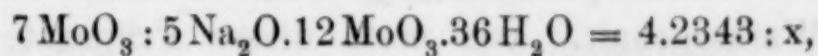
Berechnet für

$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + 36\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
MoO ₃ 64.33	64.25—64.35
Na ₂ O 11.54	— —
H ₂ O 24.13	24.85—24.63
100.00	24.19—23.91

3. Bestimmung der Ausbeute: In 1 Amp.-Sekunde wandern 0.23885 mg Na zur Kathode und in der gleichen Zeit das elektrochemische Äquivalent vom MoO₃ zur Anode. Demnach lässt sich

die Proportion aufstellen: $\text{Na}_2 : \text{MoO}_3 = 0.23885 : x$; hieraus berechnet sich x das elektrochemische Äquivalent für MoO_3 zu 1.1752 mg. In einer Amp.-Stunde kommen an der Anode $60 \cdot 60 \cdot 1.1752$ mg gleich 4.2343 g zur Abscheidung.

Aus den Betrachtungen zu Beginn dieser Versuche geht hervor, dass 7 MoO_3 von 5 Na_2MoO_4 gelöst werden müssen, um 5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$ zu bilden. Zur Berechnung des in der Amp.-Stunde gebildeten Natriumparamolybdates ergibt sich daher die Proportion:



x berechnet sich hieraus zu 7.7697 g Natriumparamolybat pro Amp.-Stunde.

In der unter 2. angeführten Elektrolyse betrug die Ausbeute 12 g. Theoretisch müssten sich bei 4 Amp. in $1\frac{1}{4}$ Stunde 38.8 g des Salzes gebildet haben. Die praktische Stromausbeute berechnet sich hieraus zu rund 30 %. Die Zahl kann jedoch nicht als ein genaues Maß der Stromausbeute betrachtet werden. Durch die Elektrolyse wird sich noch eine weitere Menge Natriumparamolybat gebildet haben, die jedoch wegen der Leichtlöslichkeit in der Mutterlauge zurückbleibt.

4. Bei längerem Gang der Elektrolyse reagiert die Anodenflüssigkeit schließlich sauer auf Lackmus. Bis zu diesem Punkte wurde eine Lösung des normalen Natriummolybdates elektrolysiert. Trotz starken Einengens schied sich kein Salz aus der Anodenlösung aus. Versetzt man sie mit Alkohol bis zur dauernden Trübung, so kristallisiert bald ein Salz in glänzenden Blättchen aus.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$:	4
MoO_3 62.42	62.17—62.46
Na_2O 8.96	— — —
H_2O 28.62	28.39—28.56—28.53
	100.00

5. Eine verdünnte Lösung (20 g in 350 ccm) wurde 1 Stunde bei einer Stromstärke von 2 Amp. elektrolysiert. Die Anodenflüssigkeit wurde nur wenig eingedampft, sodann mit Alkohol versetzt wie unter 4. Es schied sich das Trimolybat in langen glänzenden Nadeln ab.

	Berechnet für	Gefunden:
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$:		5
MoO_3	65.85	65.63—65.81
Na_2O	9.45	— —
H_2O	24.70	24.89—24.81
	100.00	

Wie die Analysen zeigen, sind die in den beiden letzten Versuchen erhaltenen Salze die Trimolybdate, allerdings mit einem verschiedenen Wassergehalt. Das erste dieser Präparate wurde nur wenige Stunden, nachdem es durch Durchsaugen der Luft getrocknet war, analysiert, während im letzten Falle das Salz bereits einen Tag an der Luft gestanden hatte. Ein Versuch bewies, dass der Wassergehalt sich beim Stehen an der Luft vermindert.

1.1330 g des unter „4“ gewonnenen Präparates verloren bei eintägigem Stehen an der Luft 0.0979 g entsprechend 7.34 % H_2O ; in den folgenden 24 Stunden verlor das Salz weitere 0.0575 g entsprechend 4.31 % H_2O . Der Wassergehalt, der zu Beginn 28.5 % betrug, war also am zweiten Tage auf 21.2 %, am dritten Tage auf 16.9 % gesunken.

Elektrolyse einer Kaliummolybdatlösung.

Als Ausgangsprodukte zur Darstellung des normalen Kaliummolybdates dienten Molybdänsäure und Kaliumhydrat. Die durch Glühen des gewöhnlichen Ammoniummolybdates hergestellte Molybdänsäure wurde in etwas mehr Kalilauge gelöst, als es zur Bildung des normalen Salzes bedurfte. Die Lösung reagiert stark alkalisch auf Lackmus und es ist anzunehmen, dass das normale Kaliummolybdat in dieser Lösung enthalten ist.

1. Bei der Elektrolyse einer Lösung, die 80 g K_2MoO_4 enthielt, war bei einer Spannung von 9—7 Volt und einer Stromstärke von 4 Amp. die Anodenflüssigkeit nach einer Stunde in einen dicken Brei verwandelt. Es gelang nicht, hieraus das Paramolybdat zu gewinnen. Die hierbei erhaltenen Präparate sollen weiter unten beschrieben werden.

2. Der Elektrolyt enthielt 45 g des normalen Kaliummolybdates. Die Stromstärke betrug 1 Amp., Stromdichte an der Anode 1.7 Amp. pro Quadratdezimeter; die Spannung sank rasch von 18 auf 10 Volt und blieb schliesslich bei 8 Volt konstant. Nach 30 Minuten hatte

sich eine geringe Menge des schwerlöslichen Salzes gebildet, die noch alkalische Anodenflüssigkeit wurde abfiltriert und eingeengt. Infolge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser scheidet sich das Kaliumparamolybdat sehr bald in guter Ausbeute aus.

3. Eine etwas konzentriertere Lösung wurde mit einer Stromstärke von 2 Amp. elektrolysiert. Die Spannung betrug anfangs 11, später 8 Volt. Als sich nach 25 Minuten eine Spur des Niederschlages abgeschieden hatte, wurde der Versuch unterbrochen. Es kristallisierte das Parasalz in großer Menge aus.

Berechnet für	Gefunden:		
5 K ₂ O·12 MoO ₃ ·8 H ₂ O:	2	3	4
MoO ₃	73.72	73.86	73.42
K ₂ O	20.14	—	—
H ₂ O	6.14	6.07—5.99	6.45—6.45
	100.00		5.92—5.74

4. Wie oben angegeben, scheidet sich im Anodenraume sehr bald ein Salz aus, dessen Bildung die Ausbeute an Parasalz verringert. Es ist wohl anzunehmen, daß bei einem gewissen Gehalte des Elektrolyten an Kaliumparamolybdat die an der Anode zur Abscheidung kommende Molybdänsäure sich in dem Parasalze löst. Hierdurch bilden sich molybdänsäurerichere Salze, die sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser augenblicklich ausscheiden.

Eine Kaliummolybdatlösung wurde daher unter denselben Versuchsbedingungen mit einer Stromstärke von 4 Amp. 1 Stunde elektrolysiert, bis sich im Anodenraum eine große Menge des schwerlöslichen Salzes abgeschieden hatte. Trägt man den Inhalt des Anodenraumes allmählich in kochendes Wasser ein, so gelingt es, den Niederschlag leicht zu lösen. Aus der stark eingedampften Lösung scheidet sich ein Salz in mikrokristallinen Nadeln aus.

5. Die Lösung des Anodeninhaltes wurde nicht eingeengt, sondern bis zur gerade dauernden Trübung mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich das Kaliumtrimolybdat in kleinen, seidenglänzenden Nadeln aus, die mit unbewaffnetem Auge zu erkennen sind.

Berechnet für	Gefunden:	
K ₂ O·3 MoO ₃ + 2 H ₂ O:	5	6
MoO ₃	76.81	76.61—76.44—76.54
K ₂ O	16.78	— — —
H ₂ O	6.41	6.17—6.21—6.13
	100.00	6.29—6.22

Im Gegensatz zum Natriumtrimolybdat erweist sich das Kaliumtrimolybdat als luftbeständig.

Elektrolyse einer Ammoniummolybdatlösung.

Das normale Ammoniummolybdat ist nur wenig beständig. Es verwittert ziemlich rasch an der Luft, wohl durch Ammoniakverlust (MARIGNAC); bei der Berührung mit Wasser verwandelt es sich sofort in saures Salz (SVANBERG und STRUVE). Es ist jedoch anzunehmen, dass in einer mit sehr viel Ammoniak versetzten Ammoniumparamolybdatlösung das normale Salz enthalten ist. Ich benutzte daher zu diesen Versuchen derart bereitete Lösungen. Durch ihr Erwärmen entsteht infolge Vertreibung von Ammoniak stets das Paramolybdat. Da nun bei der Elektrolyse infolge der geringen Leitfähigkeit des Ammoniaks ein grosser Teil der Stromarbeit in Wärme umgesetzt wird, erwärmt sich der Elektrolyt ganz bedeutend, und es würde diese Erwärmung allein genügen, um die Bildung von Paramolybdat zu erklären. Es wurde daher durch eine Kältemischung der Elektrolyt auf eine Temperatur von $+10^{\circ}$ C. gebracht, und die Annahme ist wohl berechtigt, dass in diesem Falle nur der primären Einwirkung des Stromes die Bildung der sauren Ammoniummolybdate zuzuschreiben ist. Im übrigen blieb die Versuchsanordnung die gleiche, wie bei den Kalium- und Natriumsalzen.

1. Bei einer Stromdichte von 6.7 Amp. an der Anode betrug die Spannung 20 Volt. Aus dem annähernd neutralen Elektrolyten schied sich beim Stehen bald das Ammoniumparamolybdat aus.

2. Die Stromstärke betrug 2 Amp., die Spannung anfangs 12, später 9 Volt.

Berechnet für	Gefunden:	
$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.12\text{MoO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$:	1	2
MoO ₃	81.74	81.98—81.83
(NH ₄) ₂ O	12.30	—
H ₂ O	5.96	—
	100.00	—

3. Eine andere Reihe Versuche wurde mit Ammoniumparamolybdatlösungen ohne Ammoniakzusatz ausgeführt. Wie oben erwähnt wurde, konnte TERWELP hierbei keine einheitlichen Salze gewinnen. Die Stromstärke betrug bei diesen Versuchen wiederum 4 Amp., die Spannung anfangs 25, später 12 Volt. Sonst waren die

Versuchsbedingungen dieselben, wie bei der Darstellung des Ammoniumparamolybdats. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde reagierte der Elektrolyt an der Anode sauer auf Methylorange. Aus ihm kristallisierte sehr bald ein Salz in prächtigen Würfeln.

4. 60 g Ammoniumparamolybdat in 350 ccm wurden 40 Min. bei einer Stromstärke von 4 Amp. elektrolysiert. Es schieden sich die gleichen Kristallwürfel aus.

Berechnet für	Gefunden:		
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 + 2.5\text{H}_2\text{O}$:	3	4	
MoO ₃	85.59	85.65—85.66	85.58—85.59
(NH ₄) ₂ O	7.71	7.39—7.5	7.43
H ₂ O	6.70	—	6.31—6.56
	100.00		

Es gelingt also unter obigen Versuchsbedingungen aus dem Parasalz auf elektrolytischem Wege das Ammoniumtetramolybdat zu gewinnen.

5. Bei den Ammoniummolybdatelektrolysen wird die Anodenflüssigkeit durch die Tonzelle in den Kathodenraum hindurchgedrückt, so dass in diesem das Flüssigkeitsniveau bedeutend steigt. Es findet infolge der geringen Leitfähigkeit der Ammoniumsalze elektrische Endosmose statt.

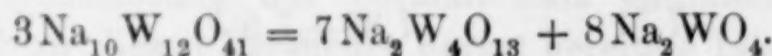
Eine Ammoniumparamolybdatlösung wurde ohne Umrühren der Anodenflüssigkeit elektrolysiert, bis aller Elektrolyt aus dem Anodenraum in den Kathodenraum geführt war. Im Anodenraum verblieb ein gelber Rückstand, dieser wurde mit heißem Wasser behandelt, der unlösliche Teil abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Das Präparat enthielt 98.3 % MoO₃ und 1.45 % H₂O. Allerdings war dies noch nicht reine Molybdänsäure, es entwickelten sich beim Kochen mit Kalilauge noch Spuren von Ammoniak.

Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen vollauf die durch theoretische Betrachtung gewonnene Ansicht, dass die normalen Molybdate durch Elektrolyse mit Diaphragma in die sauren Salze übergeführt werden und dass genügend langer Stromdurchgang schließlich zur Abscheidung von Molybdänsäure führen muss.

Zur Kenntnis der Paramolybdate.

Eine in der Kälte frisch bereitete Lösung von Natriumparawolframat reagiert vollkommen neutral, sowohl auf Phenolphthalein als auch auf Methylorange. Ein ganz anderes Verhalten zeigt die

eine Zeit zum Sieden erhitzte und wieder abgekühlte Lösung; dieselbe reagiert stark sauer auf Phenolphthalein und stark alkalisch auf Methylorange. VON KNORRE¹ wies nach, dass gerade die Menge NaOH zur Hervorrufung der alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein nötig ist, als der Überführung des Parasalzes in das normale Salz entspricht; andererseits bedarf es soviel HCl um Rötung der Methylorange zu bewirken, als der Umwandlung in das Metawolframat entspricht. VON KNORRE erklärt diese auffallende Erscheinung durch die Annahme, dass das Salz durch Sieden der Lösung in normales Wolframat und Metawolframat zerfällt, entsprechend der Gleichung:



Zum Unterschiede von dem Natriumparawolframat zeigt die kalt bereitete Lösung des Natriumparamolybdats bereits das Verhalten der zum Sieden erhitzten Parawolframatlösung. Sie reagiert schon stark sauer auf Phenolphthalein und stark alkalisch auf Methylorange. Eine einige Zeit zum Sieden erhitzte und wieder erkaltete Lösung zeigt gleiches Verhalten.

1. Direkte Titration der Parasalzlösung mit Natronlauge zur Überführung in das normale Salz ist bei den Molybdaten jedoch nicht angängig, da normales Natriummolybdat stark alkalisch reagiert, infolgedessen die Endreaktion — Rötung von Phenolphthalein — zu früh eintritt.

Baryumchlorid fällt aus normalen Molybdaten die Molybdän-säure als BaMoO_4 aus, außerdem entsteht z. B. bei Anwendung von Na_2MoO_4 Chlornatrium. Die mit Chlorbaryum versetzte Natrium-molybdatlösung reagiert infolgedessen vollkommen neutral. In Natrium-paramolybdatlösungen erzeugt Baryumchlorid einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssiger Chlorbaryumlösung leicht wieder löst. Auf Zusatz von NaOH entsteht wiederum ein Niederschlag. Es scheint das Paramolybdat in Na_2MoO_4 umgewandelt zu werden, und in dem Maße, wie sich normales Salz bildet, wird dieses durch BaCl_2 als BaMoO_4 gefällt und so für das Verhindern einer scharfen Endreaktion unschädlich gemacht.

a) 0,8380 g Natriumparamolybdat wurden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit BaCl_2 versetzt bis zum Verschwinden des zuerst entstandenen Niederschlages. Es mussten 29,5 ccm NaOH (1 ccm entsprechend 0,005839 g NaOH) hinzugefügt werden, um ein

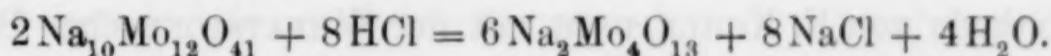
¹ Ber. deutsch. chem. Ges., Jahrg. 18, Heft 13, S. 2363.

Stehenbleiben der roten Färbung des Phenolphaleins zu bewirken; dies entspricht 20.55 % Natriumhydrat vom Gewicht des angewandten Paramolybdats.

b) 0.7249 g wurden in wässriger Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wie unter a) verfahren. Es wurden 25.65 ccm derselben Natronlauge verbraucht, entsprechend 20.66 % Natriumhydrat vom Gewicht des Parasalzes.

Zur Überführung von $5\text{Na}_2\text{O}\cdot12\text{MoO}_3 + 36\text{aq}$ in Na_2MoO_4 berechnen sich 20.85 % NaOH.

2. Auf Methylorange wirkt Natriumparamolybdat stark alkalisch. Fügt man zu der Lösung Salzsäure, so tritt, wie die Versuche zeigen, erst nach Überführung des Parasalzes in das Tetra- resp. Metasalz die Rotfärbung des Indikators ein. Die Überführung lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Hiernach sind 5.44 % HCl vom Gewicht des Salzes $5\text{Na}_2\text{O}\cdot12\text{MoO}_3 + 36\text{aq}$ erforderlich. Während bei dem Parawolframat die Lösung zum Sieden erhitzt werden muss, verläuft die Reaktion bei den Paramolybdaten auch in der Kälte.

a) 2.3706 g des Salzes wurden in kaltem Wasser gelöst, Methylorange hinzugefügt und mit einer Salzsäure vom Titer 0.00103 g HCl pro 1 ccm titriert. Verbraucht wurden 12.9 ccm entsprechend 5.65 (statt 5.44) %.

b) 1.3009 g des Salzes wurden in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Salzsäure titriert. Verbraucht wurden 7 ccm oder 0.0721 g HCl entsprechend 5.54 % vom Gewicht des angewandten Natriumparamolybdats.

3. Durch Titration mit einer Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator lassen sich mithin die Para- und dementsprechend auch die normalen Molybdate in die vierfachsauren Salze überführen. Es wird dies ein bequemer Weg zur Darstellung der Metamolybdate sein.

Gestützt auf diese Überlegung wurde eine annähernd gesättigte Lösung des gewöhnlichen Ammoniummolybdats in der Wärme mit Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit Methylorange rötete. Nach wenigen Augenblicken schied sich ein Salz in grofsen Mengen aus. Die Kristallform — anscheinend reguläre Würfel — ließ die Identität mit dem elektrolytisch gewonnenen Ammoniummetamolybdat erkennen. Dies wurde durch die Analyse bestätigt.

Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 + 2.5\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
MoO ₃ 85.59	3
(NH ₄) ₂ O 7.71	86.14—86.13
H ₂ O 6.70	7.6
100.00	— 6.33

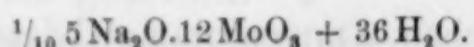
Bestimmung der Leitfähigkeit.

Aus den obigen Untersuchungen lässt sich der Schluss ziehen, dass eine ähnliche Spaltung, wie sie durch Kochen der Parawolframatlösung hervorgerufen wird, bereits bei der kalt bereiteten Lösung der Paramolybdate eintritt. Diese Annahme findet in der Leitfähigkeit der betreffenden Salzlösungen ihre Bestätigung.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit erfolgte nach der Methode von F. KOHLRAUSCH mit der WHEATSTONESchen Brücke und dem Telephon. Als Widerstandsgefäß diente ein KOHLRAUSCH-GROTRIANSches H-förmiges Gefäß mit festen Elektroden. Durch einen Thermostaten wurde die Temperatur der zu untersuchenden Lösungen auf 25° C. gehalten. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde nochmals über Barythydrat destilliert; das so gewonnene Wasser diente als Lösungsmittel. Seine Leitfähigkeit wurde mit Hilfe des ARRHENIUSSEN Gefäßes zu im Maximum $5 \cdot 10^{-6}$ bestimmt.

In den folgenden Tabellen bezeichnen v die Verdünnung in Litern, bezogen auf das Grammäquivalent, λ_1 und λ_2 zwei verschiedene Bestimmungen des Leitvermögens, λ den Mittelwert. Tabelle I und II zeigen die Leitfähigkeit des Natriumparamolybdates; Tabelle I die der kalt bereiteten, Tabelle II die der zum Sieden erhitzten und wieder abgekühlten Lösungen. In analoger Weise sind zum Vergleich in Tabelle III und IV die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen der entsprechenden Natriumparawolframatlösungen angeführt.

Tabelle I.



v	λ_1	λ_2	λ	Differenz
25	84.7	84.7	84.7	9.3
50	94.0	94.0	94.0	10.0
100	104.7	103.3	104.0	

Tabelle II.

$\frac{1}{10} \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3 + 36 \text{H}_2\text{O}$.

v	λ_1	λ_2	λ	Differenz
25	86.7	86.7	86.7	
50	97.0	96.5	96.7	10.0
100	105.1	—	105.1	9.4

Tabelle III.

$\frac{1}{10} \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 + 28 \text{H}_2\text{O}$.

v	λ_1	λ_2	λ	Differenz
25	61.0	61.3	61.2	
50	71.1	71.3	71.2	10.0
100	78.9	78.9	78.9	7.7

Tabelle IV.

$\frac{1}{10} \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 + 28 \text{H}_2\text{O}$.

v	λ_1	λ_2	λ	Differenz
25	82.4	—	82.4	
50	92.0	92.2	92.1	9.7
100	99.6	99.8	99.7	7.6

Es wurde ferner eine $\frac{1}{25}$ n. Natriumparawolframatlösung in der Kälte hergestellt und die Leitfähigkeit nach 3 Wochen bestimmt, um festzustellen, ob eine ähnliche Veränderung des Leitvermögens, wie sie durch Kochen der Lösung erzielt wird, auch durch langes Stehen bewirkt wird. Die Leitfähigkeit der Lösung betrug nach dieser Zeit $\lambda = 62.1$, unterscheidet sich demnach nicht von der in der Kälte frisch bereiteten Lösung. Eine gleiche eine Zeit zum Sieden erhitzte Parawolframatlösung zeigte nach sechstägigem Stehen die Leitfähigkeit $\lambda = 70.3$. Die durch Kochen in Meta- und normales Salz gespaltene Lösung scheint sich demnach beim Stehen in die Parasalzlösung zurückzuverwandeln.

Reduktionsprodukte der Molybdänsäure.

1. Zu Beginn der Untersuchungen, von denen in der vorliegenden Arbeit Mitteilung gemacht ist, wurde zur Molybdänsäurebestimmung die elektrolytische Methode von KOLLOCK und SMITH¹ benutzt. In schwach salzsaurer Lösung bildet sich an der Kathode ein scheinbar homogener braunschwarzer Niederschlag, der nach erfolgter Oxydation als MoO_3 gewogen wird. Nach SMITH ist der Niederschlag das Molybdänsesquioxhydrat. Verfasser versuchte den zur Oxydation zu MoO_3 nötigen Sauerstoff titrimetrisch zu bestimmen, um auf solche Weise eine Molybdänsäurebestimmung durchzuführen.

Eine grössere Menge des elektrolytischen Niederschlages wurde in einer matten Platinschale hergestellt, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Luftbade bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ferrisulfat löst den Niederschlag unter gleichzeitiger Oxydation. Das gebildete Ferrosalz wurde mit Kaliumpermanganat titriert. Die zur Oxydation verbrauchte Menge Sauerstoff schwankte zwischen 7.5 und 11 % vom Gewichte des angewandten Niederschlages. Letzterer besitzt demnach keine einheitliche Zusammensetzung.

2. Ein anderes Oxyd des Molybdäns erhält man bei der Elektrolyse konzentrierter, stark salzsaurer Lösungen der Molybdate. Der Elektrolyt färbt sich bei Anwendung einer grossen Kathode und kleinen Anodenoberfläche intensiv blau, und es bildet sich an der Kathode ein blauer Niederschlag. Niederschlag und blaue Färbung entstehen nur in sauren Lösungen, in einem alkalischen Elektrolyten scheidet sich an der Kathode lediglich der schon oben beschriebene braune Niederschlag von nicht konstanter Zusammensetzung ab. Der blaue Niederschlag wird mit dem von BERZELIUS² beschriebenen Molybdänoxyd Mo_5O_{14} identisch sein; MUTHMANN³ gibt ihm die Formel Mo_3O_8 . Es bildet sich bei der Elektrolyse nur eine kleine Menge des blauen Oxyds, bei längerem Stromdurchgang löst sich der Niederschlag von der Kathode ab, oder wird, falls er festhaften bleibt, weiter reduziert zu einem schwarzen Körper. TERWELP gelang es nicht, das blaue Oxyd zu isolieren.

a) Konzentrierte Lösungen des gewöhnlichen Ammoniumpara-

¹ *Am. Chem. Journ.* **1**, 329.

² *Pogg. Ann.* **6**, 385.

³ *Ann.* **238**, 124.

molybdate wurden mit Salzsäure stark angesäuert und in einer matten Platschale elektrolysiert. Auf Grund obiger Betrachtungen wurde bei einer Stromstärke von 2.5 Ampère 2—3 Minuten elektrolysiert, da ein längerer Stromdurchgang zur Gewinnung größerer Mengen des blauen Körpers zwecklos war. Der Niederschlag wurde wegen seiner Leichtlöslichkeit mit möglichst kaltem Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und nach dem Wägen mit Ferrisulfat oxydiert. Das entstehende Ferrosalz wurde mit einer Permanganatlösung vom Sauerstofftiter 0.000373 zurücktitriert. Zur Bestimmung des Molybdängehaltes wurde die gewogene Niederschlagsmenge mit Salpetersäure oxydiert und genau wie bei der elektrolytischen Molybdänsäurebestimmung verfahren.

Analysenresultate:

Angewandtes blaues Oxyd	Zur Oxydation zu MoO_3 gebrauchter Sauerstoff
0.2804 g	1.34 %
0.0608 g	1.33
0.5138 g	1.35

Gefunden MoO_3 :	Berechnet Mo:
0.2430 g	90.8 %
0.0660 g	90.9
0.2542 g	90.8

Aus den Analysenresultaten berechnet sich für den wasserfreien Körper ein Molybdängehalt von 67.68 %, ein Sauerstoffgehalt von 32.32 %.

Ber. für Mo_3O_8 :	Ber. für Mo_5O_{14} :	Gefunden:	Ber. für Mo_7O_{20} :
Mo 69.23	68.18	67.68	67.74 %
O 30.77	31.82	32.32	32.26
100.00	100.00		100.00 %

b) Eine zweite Reihe dieser Versuche wurde mit einer stark salzauren Natriummolybdatlösung angestellt. Außerdem wurde der blaue Niederschlag auf einem Eisenblech bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Wie die Analysen ergeben, verlor er hierbei seinen ganzen Wassergehalt. Die Analysenmethode blieb dieselbe.

Analysenresultate:

Blaues Oxyd:	Gebr. Sauerstoff:	Gef. MoO ₃ :	Ber. Mo:
0.1946 g	1.38	—	— %
0.1406 g	1.4	—	—
0.2402 g	—	101.3	67.41
0.1472 g	—	101.4	67.6

Auch diese Analysen sprechen für die Formel Mo₇O₂₀.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit vom April 1904 bis Mai 1905 im elektrochemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. von KNORRE spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus für die mannigfaltigen Ratschläge und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung meiner Arbeiten zuteil werden ließ.

Auch Herrn Assistenten Dr. FR. PETERS und Herrn Dr. FR. KRÜGER, sowie Herrn Privatdozent Dr. K. ARNDT danke ich bestens für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und für ihre Unterstützung.

Berlin-Charlottenburg, Elektrochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1905.

Zur Kenntnis der Zirkonschwefelsäuren.

Von

RUDOLF RUER und MAX LEVIN.

In einer früheren Mitteilung¹ ist gezeigt worden, dass dem neutralen Zirkonsulfat eine von der des Chlorids und Nitrats abweichende Konstitution zukommt, indem in seiner wässerigen Lösung das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen ein komplexes Anion bildet, während Wasserstoff als Kation fungiert. Es wurde darauf hingewiesen, dass das neutrale Zirkonsulfat aus diesem Grunde richtiger als Zirkonschwefelsäure zu bezeichnen ist. Die nachfolgenden Beobachtungen haben ergeben, dass es noch eine oder mehrere weitere, an Schwefelsäure ärmere Verbindungen zwischen Zirkonerde und Schwefelsäure gibt, denen eine analoge Konstitution zukommt und die daher ebenfalls als Zirkonschwefelsäuren aufzufassen sind.

I. Verhalten des Zirkonoxychlorids $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq}$ beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

In der oben zitierten Mitteilung ist gezeigt worden, dass ein Zusatz von ca. 2 Mol. H_2SO_4 zu 1 Mol. $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq}$. erforderlich ist, um die Reaktion des Zirkonoxychlorids mit Oxalsäure und oxalsaurer Ammoniak zu verhindern. Es hat sich nun herausgestellt, dass schon eine geringere Menge Schwefelsäure hierzu imstande ist, wenn man das Zirkonoxychlorid mit der Schwefelsäure vorher kurze Zeit erhitzt hat. Löst man z. B. 0.803 g $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq}$. in 5 ccm $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure (entsprechend 1 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Zirkonchlorid), kocht einige Minuten, lässt erkalten und verdünnt dann mit ca. 10 ccm Wasser, so zeigt die erhaltene Lösung

¹ *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 87.

keine Reaktion mit Oxalsäure. Um die Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak zu verhindern, braucht man unter gleichen Umständen auf dieselbe Menge Zirkonchlorid etwas mehr, etwa $5\frac{1}{2}$ ccm Normalschwefelsäure.

Das Ausbleiben der Reaktion mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak beweist, dass sich die größte Menge des Zirkons als komplexes Anion in der Lösung befindet. Allerdings kann dieser Schluss im vorliegenden Falle nicht durch Überführungsversuche¹ gestützt werden, denn ein qualitativ angestellter Versuch hatte das Resultat, dass sich sowohl im anodischen, wie im kathodischen Schenkel des Überführungsapparates Zirkonhydroxyd nachweisen ließ. Die hierzu verwandte Lösung war in der Weise hergestellt worden, dass 2 g $ZrOCl_2 + 8aq.$ mit 15 ccm $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten mit 0.05 Normalsalzsäure auf 100 ccm verdünnt wurden. In den oberen geraden Schenkeln des Überführungsapparates befand sich 0.05 Normalsalzsäure. Es werden sich also in unserer Lösung neben den komplexen, Zirkon- und Sulfatgruppen enthaltenen Anionen wegen der Gegenwart der Salzsäure auch zirkonhaltige Kationen befinden, und es hängt nicht nur von der Anzahl, sondern auch von der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionenarten ab, welche von denselben den Transport des Stromes im wesentlichen besorgt. Da nun von vornherein wahrscheinlich ist, dass die einfacheren, aus dem Zirkonchlorid entstehenden zirkonhaltigen Kationen schneller wandern, als die komplexen, Zirkon- und Schwefelsäurereste enthaltenden Anionen, so spricht das Resultat dieses Versuches keineswegs gegen den aus dem Ausbleiben der Reaktion mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak gezogenen Schluss, dass in den auf oben beschriebene Weise durch Kochen von 1 Mol. $ZrOCl_2 + 8aq.$ mit ca. 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lösungen sich das Zirkon zum größten Teil als komplexes Anion befindet.

Kocht man eine Lösung von $ZrOCl_2 + 8aq.$ mit weniger Schwefelsäure, als 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $ZrOCl_2 + 8aq.$ entspricht, so entsteht nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass 8 g $ZrOCl_2 + 8aq.$ in ca. 50 ccm Wasser gelöst, mit 30 ccm $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure versetzt (entsprechend auf 1 Mol. $ZrOCl_2 + 8aq.$ ca. 0.6 Mol. H_2SO_4) und dann einige Minuten gekocht wurden. Der entstandene Nieder-

¹ Z. anorg. Chem. 42, 96.

schlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er wog lufttrocken ca. 5 g. Die Analyse ergab:

48.65 % ZrO₂,
19.83 % SO₃,
Spuren Cl.

Es ist also ein basisches Sulfat oder vielleicht auch ein Gemenge solcher und enthält im Mittel auf 1 Mol. ZrO₂ $\frac{5}{8}$ Mol. SO₃.

II. Über das sog. lösliche basische Zirkonsulfat.

Nach den obigen Resultaten erschien es wünschenswert, das sog. lösliche basische Zirkonsulfat auf sein Verhalten gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak zu untersuchen. BERZELIUS¹ hat ein solches Sulfat zuerst dargestellt, er gibt an, dass man durch Absättigen einer konzentrierten Lösung von neutralem Zirkonsulfat mit Zirkonhydroxyd und nachheriges Eindampfen eine gummiartige Substanz erhält, welche zu einer weichen Masse austrocknet und die Zusammensetzung ZrOSO₄ hat.

Wir verfuhren in der Weise, dass wir in eine wässrige Lösung von neutralem Zirkonsulfat unter Erwärmung auf dem Wasserbade kalt gefälltes, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschenes Zirkonhydroxyd eintrugen, bis sich nichts mehr löste, und erhielten nach dem Abfiltrieren eine Lösung, welche, bezogen auf den Schwefelsäuregehalt, viel mehr ZrO₂ enthielt, als der Formel ZrOSO₄ entspricht.

5 ccm enthielten:

0.7666 g ZrO₂ und 0.3638 g SO₃,

das ist, bezogen auf 1 Mol. (= 122.6 g) ZrO₂: 58.17 g SO₃, also auf 1 Mol. ZrO₂ noch etwas weniger SO₃, als $\frac{3}{4}$ Mol. (= 60 g) SO₃ entspricht.

Nebenbei sei bemerkt, dass die Schwefelsäure sich nicht gut in einer Lösung bestimmen lässt, in welcher Zirkon vorhanden ist. Nicht nur dass es in unserem Falle des Zusatzes einer grossen Menge Salzsäure (und des Kochens damit) bedarf, um den bei Zusatz einer geringen Menge Salzsäure entstehenden Niederschlag wieder aufzulösen, der erhaltene schwefelsaure Baryt geht auch, selbst nach langem Stehen, leicht

¹ Pogg. Ann. 4, 139.

trübe durch das Filter. Man muß daher das Zirkon mittels Ammoniak zuerst ausfällen; da das erhaltene Zirkonhydroxyd aber leicht etwas Schwefelsäure zurückhält, löst man es nach dem Auswaschen nochmals in Salzsäure und wiederholt die Fällung. In den vereinigten Filtraten bestimmt man dann die Schwefelsäure.

Unsere Lösung, welche beim Eindampfen im Wasserbade zu einer gummiartigen, allmählich undurchsichtig werdenden Masse eintrocknet, zeigt deutlich saure Reaktion, sie ist also zum Teil hydrolytisch gespalten. Ferner läßt sie durch eine, wenn auch sehr geringe Opaleszenz erkennen, daß sie einen teilweise kolloidalen Charakter trägt. Derselbe offenbart sich auch dadurch, daß Zusatz von Elektrolyten, wie HCl, HNO₃, NaCl, sofort einen amorphen Niederschlag erzeugt. Der durch Zusatz von Normalsalzsäure erzeugte Niederschlag enthielt

auf 0.3868 g ZrO₂
0.1569 g SO₃

und kein Chlor. Er ist also ein basisches Sulfat (oder vielleicht ein Gemenge solcher) von der gleichen Basizität, wie der aus dem Chlorid durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Niederschlag (s. o.), denn er enthält:

auf 1 Mol. = 122.6 g ZrO₂:
49.73 g SO₃ (berechnet für $\frac{5}{8}$ Mol. SO₃: 50 g).

Beim Verdünnen der Lösung entstand auch nach mehrstündigem Stehen kein Niederschlag, sondern nur eine Trübung.

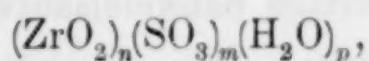
Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bringt keinen Niederschlag hervor.

Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak erzeugen ebenfalls keinen Niederschlag, wenn man von einer ganz geringen, kaum merkbaren Trübung absieht, die sich im Überschusse der Reagentien wieder auflöst.

Diese beiden letzten Reaktionen zeigen, daß unsere Lösung kolloidales Zirkonhydroxyd nur in Spuren enthalten kann, denn eine solche Lösung gibt, wie a. a. O.¹ gezeigt ist, sowohl mit verdünnter Schwefelsäure, als auch mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak Niederschläge. Die geringe Trübung, die diese beiden letzteren Reagentien hervorrufen, röhrt eben sehr wahrscheinlich von den vorhandenen Spuren kolloidalen Zirkonhydroxyds her. Wir müssen also

¹ Z. anorg. Chem. 43 (1905), 291.

schliessen, dass der kolloidale Bestandteil unserer Lösung im wesentlichen nicht Zirkonhydroxyd, sondern ein basisches Zirkonsulfat ist, wofür noch weiterhin der Umstand spricht, dass der durch HCl ausgefällte Niederschlag reichliche Mengen Schwefelsäure enthält (s. o.). Weiterhin lehrt das Ausbleiben der Reaktion mit Oxalsäure und oxalsaurer Ammoniak, dass der aller Wahrscheinlichkeit nach in überwiegender Menge vorhandene Bestandteil, welcher sich als Elektrolyt in Lösung befindet, das Zirkon, zusammen mit Sulfatgruppen, als komplexes Anion enthält, dass also unsere Lösung im wesentlichen als eine Lösung von einer oder wahrscheinlich mehreren Zirkonschwefelsäuren von der empirischen Formel:



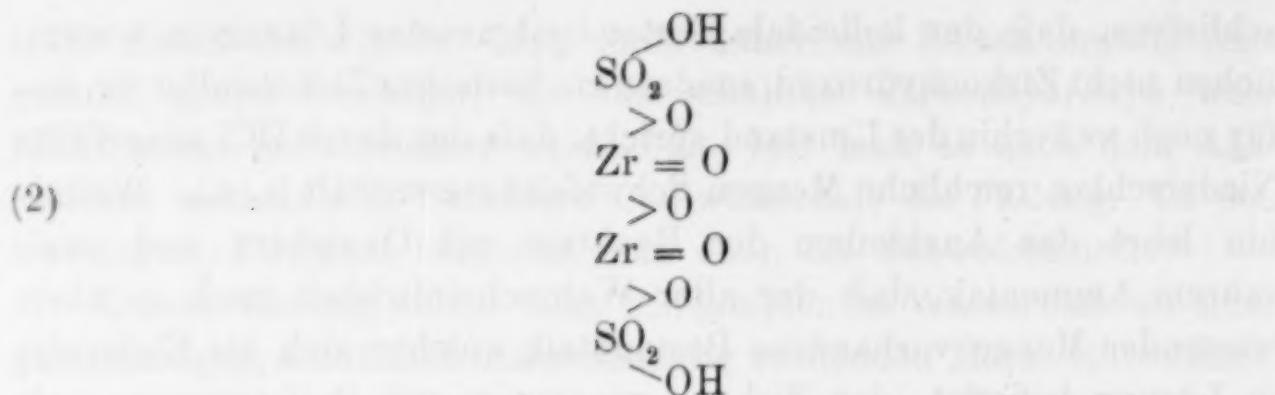
wo $n > \frac{m}{2}$ ist, aufzufassen ist. Welche Zusammensetzung den einzelnen dieser Zirkonschwefelsäuren zuzuschreiben ist, dafür geben unsere Beobachtungen keinen Anhalt. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass ROSENHEIM und FRANK¹ durch Darstellung des entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzes die Existenz einer Zirkonschwefelsäure nachgewiesen haben, in der auf 1 ZrO_2 1 SO_3 enthalten ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine Zirkonschwefelsäure dieser Zusammensetzung auch in unserer Lösung enthalten ist.

Die Existenz der Zirkonschwefelsäuren legt die Frage nahe, ob in diesen Verbindungen das Zirkon den Charakter eines Metalloids zeigt, ob also das Zirkonhydroxyd hier ebenso als Säure, wie die Schwefelsäure fungiert, oder ob der komplexe Charakter dieser Verbindungen durch Molekülverbindungen nach Art der Doppelsalze hervorgerufen wird. Es erscheint auf Grund des vorliegenden Tat-sachenmaterials nicht möglich, diese Frage zu entscheiden, man kann also, um bei einem konkreten Beispiel zu bleiben, nicht sagen, ob, die Existenz einer Zirkonschwefelsäure mit 1 Mol. ZrO_2 auf 1 Mol. SO_3 vorausgesetzt, dieser die Konstitution:



oder etwa die Konstitution:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 812.

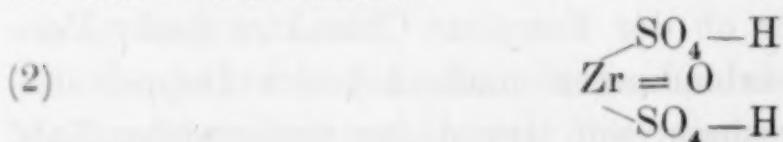


zuzuschreiben ist. Bei der zweiten Formulierung würde der zweiwertige Rest des Zirkonhydroxyds $\text{ZrO} < \text{O}^- \text{O}^-$ dieselbe Rolle spielen, wie der ebenfalls zweiwertige Schwefelsäurerest $\text{SO}_2 < \text{O}^- \text{O}^-$.

Bei dem neutralen Zirkonsulfat liegen die Verhältnisse natürlich ganz analog. Wir wissen,¹ dass es eine komplexe Konstitution besitzt, indem bei der elektrolytischen Dissoziation das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen sich im Anion befindet. Damit ist aber seine Konstitution noch nicht ganz eindeutig festgelegt, denn wir können nichts darüber aussagen, ob die beiden sauren Wasserstoffatome sich an denselben Schwefelsäurereste befinden oder auf beide Schwefelsäurereste verteilt sind. Mit anderen Worten, wir können auf Grund des bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterials die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats ebenso gut durch die Formel:



als durch die Formel:



darstellen.

Vielleicht finden sich beide Molekülarten in der Lösung des neutralen Zirkonsulfats.

Die Fähigkeit des Zirkons, Zirkonschwefelsäuren zu bilden, welche reicher an Zirkonoxyd sind, als das neutrale Zirkonsulfat, liefert uns eine Erklärung für die früher beobachtete² Verschiedenheit, welche eine Lösung von neutralem Zirkonsulfat zeigt, je nachdem sie in der Kälte oder durch Kochen hergestellt

¹ Z. anorg. Chem. 42, 94.

² Z. anorg. Chem. 42, 90.

ist. In einer gekochten Lösung hat offenbar die Bildung einer zirkonreicherer Zirkonschwefelsäure stattgefunden. Da hierbei freie Schwefelsäure entsteht, so muss damit eine Erhöhung des Leitvermögens verbunden sein. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht:

Spezifisches Leitvermögen einer ca. $1\frac{3}{4}$ proz. Lösung des neutralen Zirkonsulfats bei 18° .

Nach erfolgter vollständiger Auflösung (nach ca. 1 Stunde)	$3105 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
nach 20 Stunden	$3186 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
nach dem Aufkochen	$3418 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
24 Stunden später	$3432 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
72 Stunden später	$3432 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Zusammenfassung.

Ausser dem neutralen Zirkonsulfat, welches, wie a. a. O. gezeigt wurde, in wässriger Lösung eine komplexe Konstitution besitzt und als eine Zirkonschwefelsäure aufzufassen ist, gibt es noch eine oder wahrscheinlich eine Reihe von Zirkonschwefelsäuren, welche, bezogen auf die gleiche Menge Schwefelsäure, mehr Zirkinoxyd enthalten, als das neutrale Zirkonsulfat. Auch hier bildet bei der elektrolytischen Dissoziation das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen ein komplexes Anion. Eine Lösung, welche im wesentlichen diese zirkonreicheren Zirkonschwefelsäuren enthält, wird erhalten durch Auflösen von Zirkonhydroxyd in einer Lösung von neutralem Zirkonsulfat unter Erwärmung auf dem Wasserbade.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, August 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1905.

Das Zirkonoxychlorid als Mittel zum Nachweise der Zirkonerde.

Von

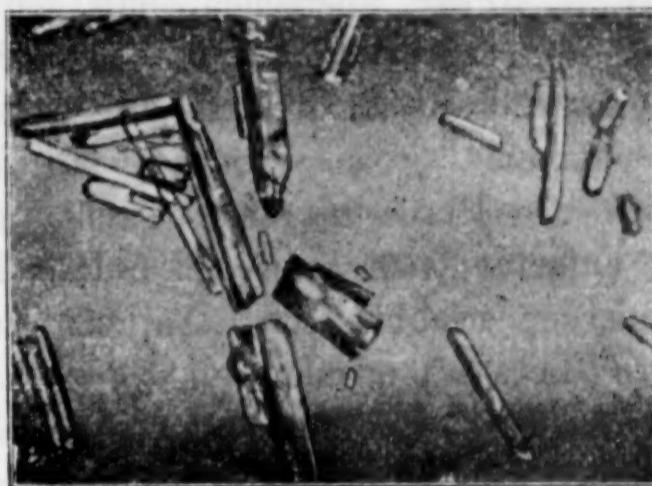
RUDOLF RUER.

Mit 1 Figur im Text.

Die Reaktionen der Zirkonerde sind nicht besonders charakteristisch und es erscheint daher ein Mittel zur raschen und sicheren Identifizierung derselben, welches eine Atomgewichts- oder, richtiger gesagt, Äquivalentgewichtsbestimmung entbehrlich macht, von einigem Interesse.

Für diesen Zweck möchte ich das Zirkonoxychlorid, $ZrOCl_2 + 8aq$, empfehlen. Man verfährt mit dem aus der zu untersuchenden Lösung mittels Ammoniak erhaltenen Niederschlage folgendermaßen: Man trennt ihn möglichst vom Filter und löst ihn in Salzsäure. Ist eine Trennung des Niederschlages vom Filter wegen zu geringer Menge nicht angängig, so ist eine Filtration der durch Erwärmen mit nicht zu konzentrierter Salzsäure erhaltenen Lösung anzuraten, weil anderenfalls beim nachherigen Eindampfen leicht eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit eintritt. Heisse Salzsäure greift nämlich bei Gegenwart von Zirkonchlorid das Filtrierpapier unter Bildung dunkelbraun gefärbter Produkte besonders stark an. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft und mit wenig Wasser aufgenommen. Man lässt erkalten und setzt tropfenweise konzentrierte Salzsäure zu, wodurch, falls man Zirkon unter Händen hat, ein reichlicher Niederschlag von Zirkonoxychlorid entsteht. Man löst den erhaltenen Niederschlag durch Erwärmen wieder auf und lässt erkalten. Nach einiger Zeit kristallisieren die feinen, seideglänzenden Nadeln des Zirkonoxychlorids, $ZrOCl_2 + 8aq$, aus. Trennt man dieselben von der Flüssigkeit, so stellen sie sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als charakteristische dünne

Prismen dar. Die untenstehende Photographie stellt ein auf diese Weise erhaltenes Präparat bei ca. 100facher Vergrößerung dar. Hat man reines Zirkonoxychlorid zur Verfügung und macht hiermit einen Parallelversuch, so wird man, selbst wenn man diese Reaktion zum ersten Male ausführt, niemals im Zweifel darüber sein können, ob die erhaltenen Kristalle aus Zirkonoxychlorid bestehen oder nicht. Die Identifizierung eines Zirkonpräparates nach obiger Vorschrift würde dann nicht möglich sein, wenn Metazirkonsäure¹ vorläge, ein praktisch wohl kaum eintretender Fall, der sich zudem durch die



kolloidale Beschaffenheit der erhaltenen wässerigen Lösung bemerkbar machen würde. Man müßte die Metazirkonsäure in diesem Falle durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Zirkonsulfat² überführen. Nun gibt aber eine wässrige Lösung von neutralem Zirkonsulfat mit konzentrierter Salzsäure keinen Niederschlag, eine solche Lösung verhält sich gegen konzentrierte Salzsäure gerade so abnorm, wie gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak.³ Man stellt daher aus der schwefelsauren Lösung durch Fällung mit Ammoniak das Hydroxyd dar und verfährt damit, wie oben angegeben.

Ich habe mich davon überzeugt, daß der Nachweis des Zirkons als Zirkonoxychlorid auch gelingt bei Gegenwart von Eisenchlorid und Aluminiumchlorid. Eine ganz konzentrierte Lösung von Aluminiumchlorid gibt allerdings ebenfalls mit konzentrierter Salzsäure einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und sich beim Erkalten in dicken, glasglänzenden Kristallen wieder abscheidet.

¹ *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 292.

² I. e. S. 296.

³ *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 90.

Eine Verwechslung dieser Kristalle mit den seideglänzenden Nadeln des Zirkonoxychlorids ist jedoch schon bei oberflächlicher Betrachtung ausgeschlossen.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf eine mich betreffende Bemerkung des Herrn OTTO HAUSER¹ kurz eingehen. Herr HAUSER schreibt: „In meiner früheren Mitteilung über die Bildung des basischen Zirkonsulfats habe ich die Brauchbarkeit dieser Reaktion für die Darstellung völlig reiner Zirkonerde und ihre analytische Bedeutung bereits hervorgehoben. In seiner Kritik dieser meiner Angaben hat Herr R. RUER² übersehen, dass ich bezüglich der Reinigung der Zirkonerde ausdrücklich auf solche Fälle Bezug genommen habe, wo es auf die Entfernung der letzten Spuren von Verunreinigungen ankommt.“ Nun habe ich mir aber gar keine Kritik der Angaben des Herrn HAUSER betreffs „der Brauchbarkeit des von ihm aufgefundenen basischen Sulfats zur Darstellung völlig reiner Zirkonerde“ erlaubt. Ich habe nur, gemäß den Mitteilungen des Herrn HAUSER³, erwähnt, dass die Darstellung seines basischen Salzes einige Tage erfordert und mit gewissen Umständen (gemeint war tagelange Einhaltung einer Temperatur von ca. 40°) verknüpft ist. Sodann fahre ich wörtlich fort: „Ohne von vornherein bestreiten zu wollen, dass vielleicht in gewissen Fällen (wofür jedoch Beispiele erst zu erbringen wären) die von HAUSER vorgeschlagene Methode gute Dienste tun kann, möchte ich betonen . . .“ Ich habe mir also keine Kritik des HAUSERSchen Vorschlags erlaubt, sondern mich rein abwartend verhalten. Bringt Herr HAUSER, wie er es in seiner letzten Mitteilung verspricht, Beispiele für die Verwendung seiner Methode und weist er ferner noch nach, dass in diesen Fällen die alte bequemere Reinigungsmethode durch das Oxychlorid versagt hat, dann, und nur dann hat er die Überlegenheit seiner Methode gegenüber der Oxychloridmethode in diesen Fällen nachgewiesen.

Kritisiert habe ich nur die Angaben des Herrn HAUSER betreffs der Eigenschaften des Zirkonoxychlorids. Er schreibt darüber:⁴ „Dasselbe ist jedoch leicht löslich und besitzt nur geringe Kristallisationsfähigkeit. Man erhält statt seiner leicht gummiartige Massen, die natürlich alle Verunreinigungen der Mutterlauge mit-

¹ *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 204.

² *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 282.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2924.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2024.

einschließen, und die Kristalle sind für die sichere qualitative Charakterisierung der Zirkonerde kaum zu verwenden.“

Demgegenüber habe ich auf die allgemein bekannte, schon von Klaproth,¹ dem Entdecker der Zirkonerde, beobachtete Tatsache, dass das Zirkonoxychlorid aus salzsaurer Lösung ausgezeichnet kristallisiert, hingewiesen. Dass es sich auch zum qualitativen Nachweise der Zirkonerde vorzüglich eignet, glaube ich in obigem dargetan zu haben.

In einer anderen Bemerkung² erklärt Herr HAUSER die für das abweichende analytische Verhalten des Zirkonsulfats von mir gegebene Erklärung³ (darin bestehend, dass in der wässerigen Lösung des Zirkonsulfats, im Gegensatze zum Chlorid und Nitrat, das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen ein komplexes Anion bildet), für „verfrüht“, ohne einen Grund hierfür anzugeben. Es ist mir nicht möglich, hierauf einzugehen, bevor Herr HAUSER sein Urteil begründet hat.

¹ Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralien I, S. 203, (1795).

² Z. anorg. Chem. 45, 201. Anmerkung.

³ Z. anorg. Chem. 42, 94.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, August 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1905.

Notiz über das Molekulargewicht des Quecksilberjodids.

Von

W. HERZ und M. KNOCH.

Gelegentlich der von uns ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen des Quecksilberjodids in Alkohol-Wassergemengen¹ haben wir sein Molekulargewicht in alkoholischer Lösung nach der Methode der Siedepunktserhöhung bestimmt.

In 22.633 g absoluten Alkohols wurden 0.4171 g Quecksilberjodid gelöst. Die Siedepunktserhöhung im üblichen BECKMANNSchen Apparate betrug 0.052°. Setzen wir in der bekannten Gleichung

$$M = k \frac{p}{\Delta}$$

k die molekulare Siedepunktserhöhung des Alkohols nach BECKMANN² gleich 12.085, so wird

$$M = 428.$$

Da der theoretische Wert für HgJ_2 453.9 beträgt, ist also das Salz in alkoholischer Lösung undissoziiert und monomolekular.³

¹ *Z. anorg. Chem.* **45**, 265.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **18**, 501.

³ Siehe hierzu J. SCHROEDER, *Z. anorg. Chem.* **44**, 16.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 22. Juni 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.



Fig. 1.
90% Al. + 10% Ag.
30 fache Vergrösserung.



Fig. 2.
20% Al. + 80% Ag.
30 fache Vergrösserung.



Fig. 3.
6% Al. + 94% Ag.
30 fache Vergrösserung.

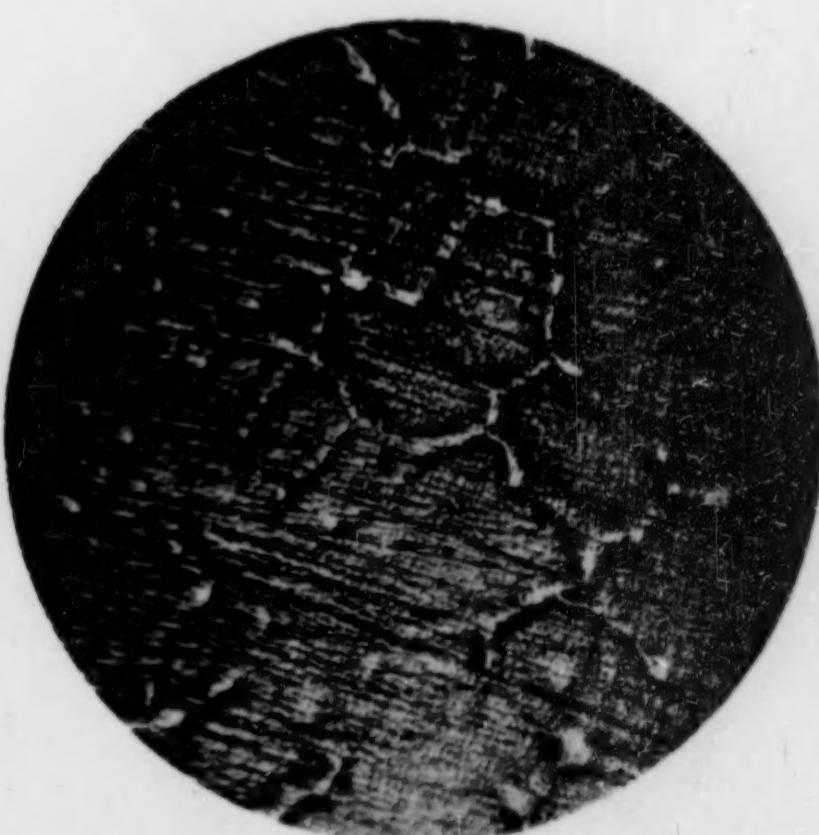
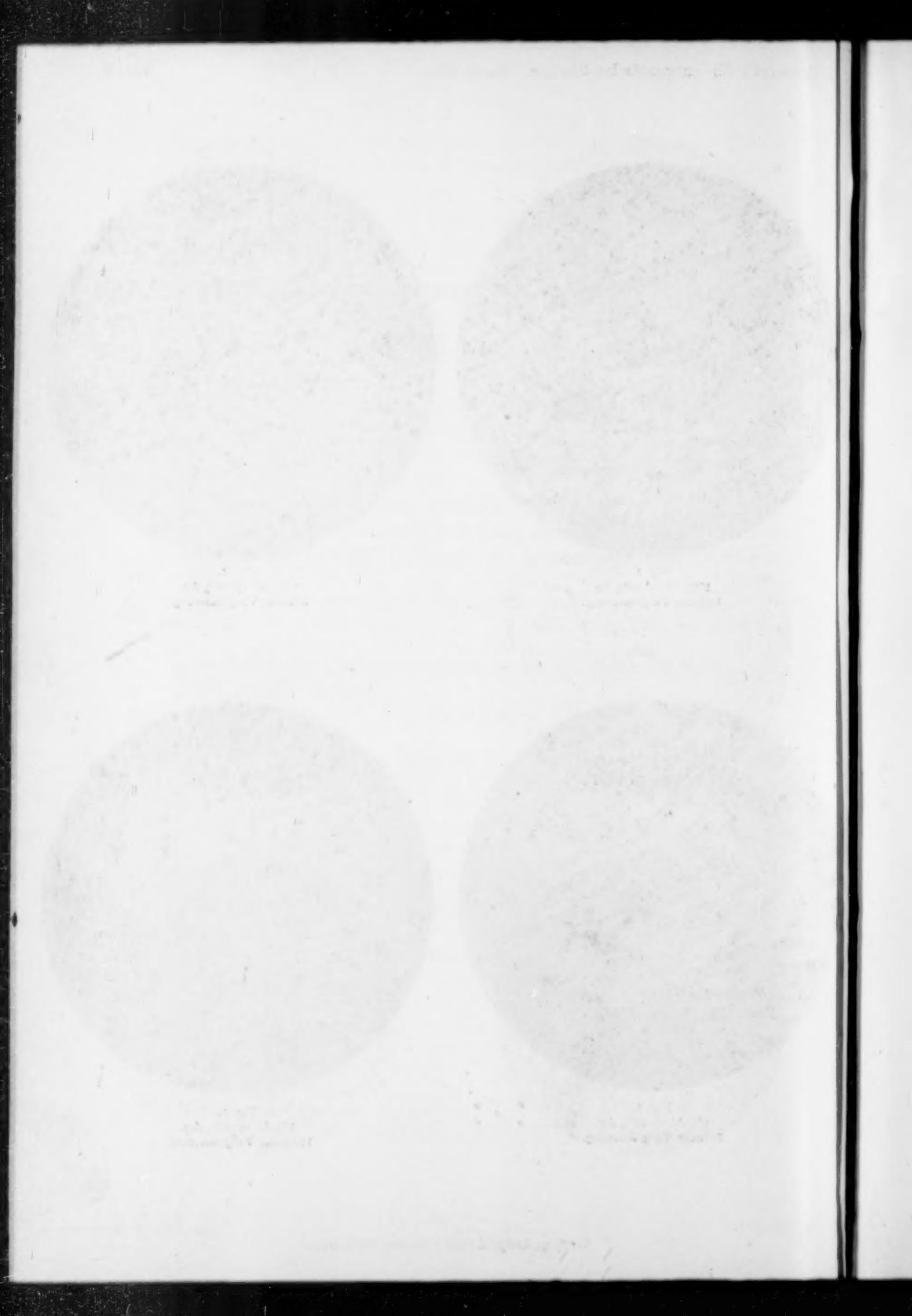


Fig. 4.
3% Al. + 97% Ag.
110 fache Vergrösserung.



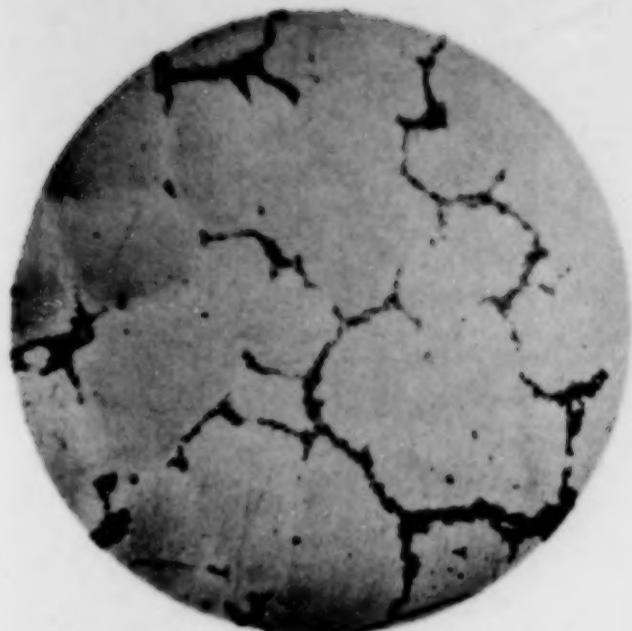


Fig. 1. 95% Au. + 5% Sn.
70fache Vergrösserung.
Geätzt mit Königswasser.

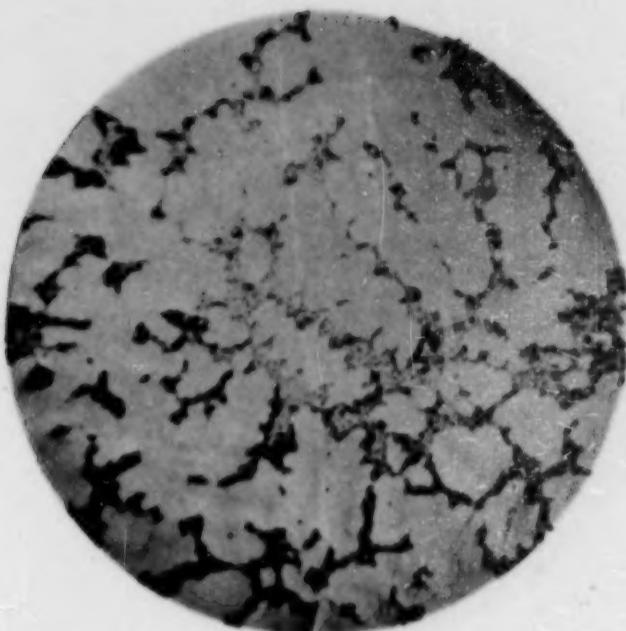


Fig. 2. 90% Au. + 10% Sn.
50fache Vergrösserung.
Geätzt mit Königswasser.

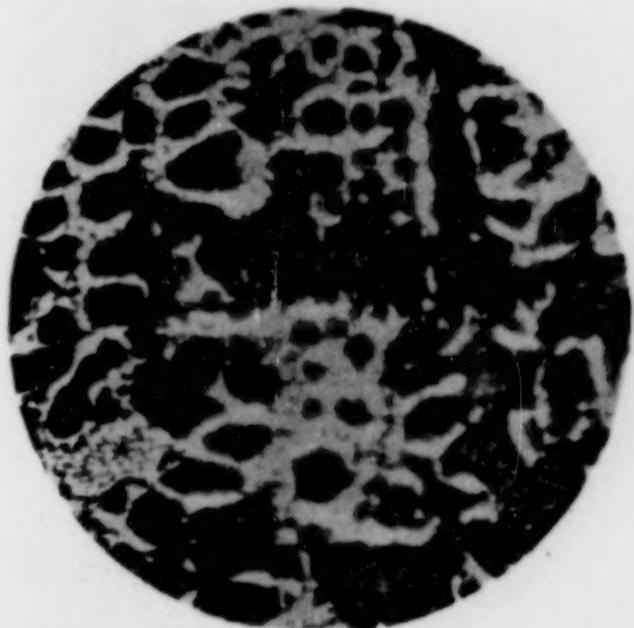


Fig. 3. 75% Au. + 25% Sn.
110fache Vergrösserung.
Geätzt mit Königswasser.



Fig. 4. 70% Au. + 30% Sn.
30fache Vergrösserung.
Geätzt mit Königswasser.



Fig. 5. 50% Au. + 50% Sn.
30fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.

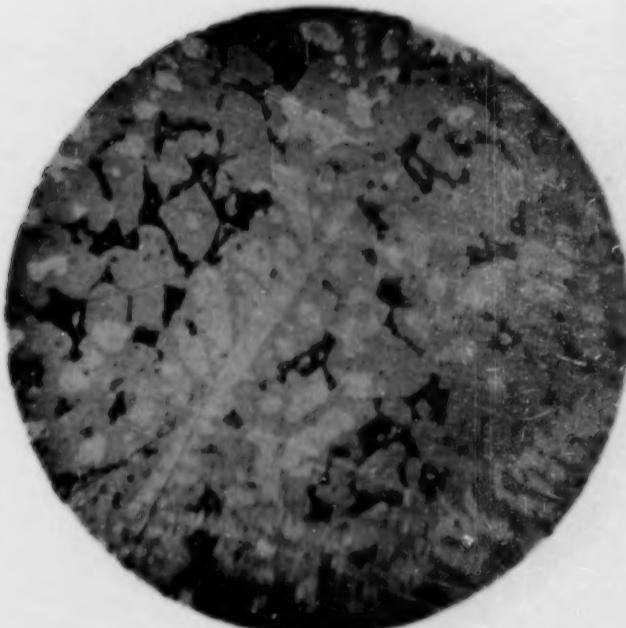


Fig. 6. 45% Au. + 55% Sn.
Schnell abgekühlt.
50fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.

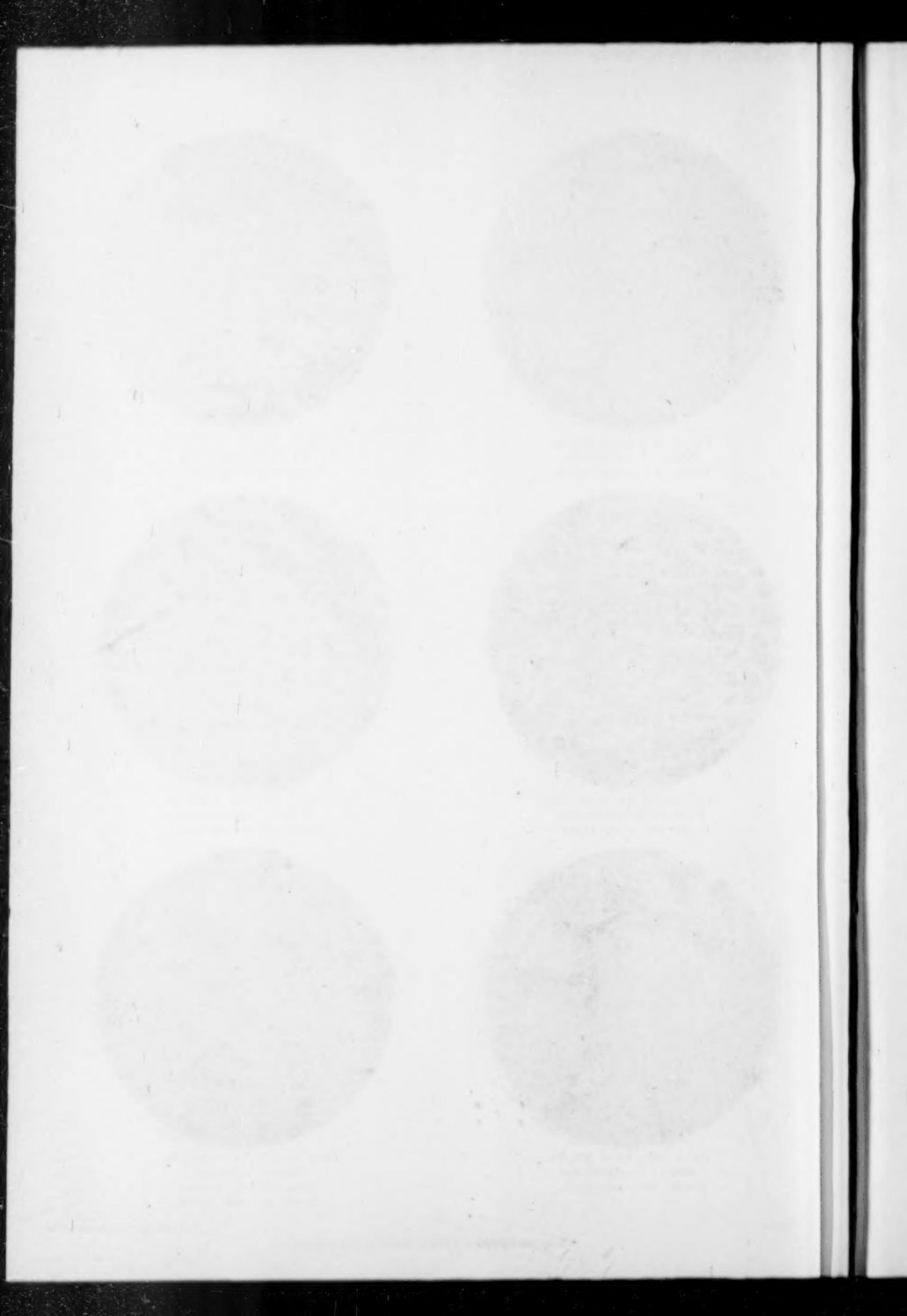




Fig. 7. 45% Au. + 55% Sn.
50fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.



Fig. 8. 35% Au. + 65% Sn.
25fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.

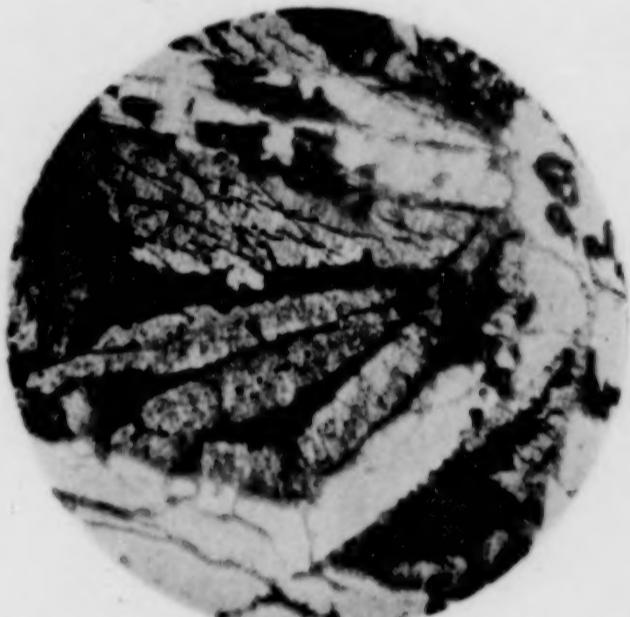


Fig. 9. 30% Au. + 70% Sn.
25fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.

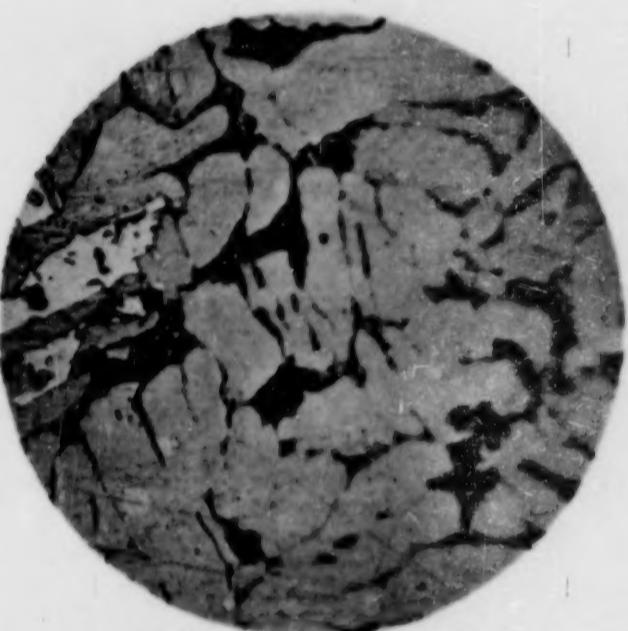


Fig. 10. 30% Au. + 70% Sn.
70fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.



Fig. 11. 15% Au. + 85% Sn.
25fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.

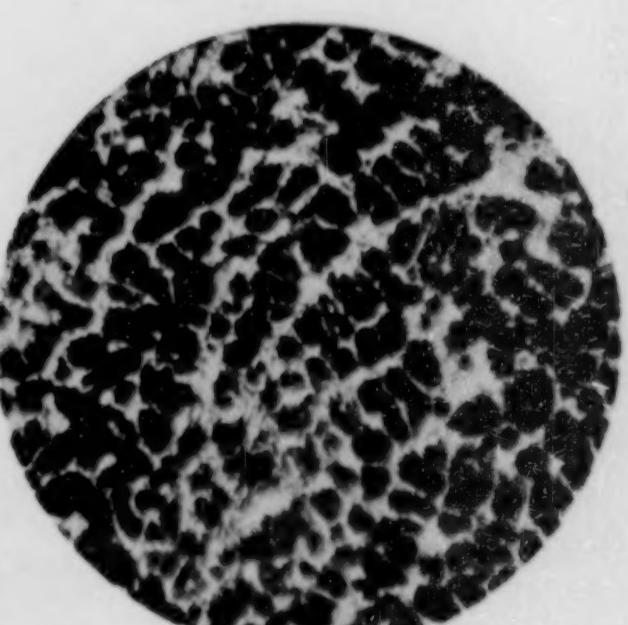


Fig. 12. 5% Au. + 95% Sn.
25fache Vergrösserung.
Geätzt mit conc. HNO₃.

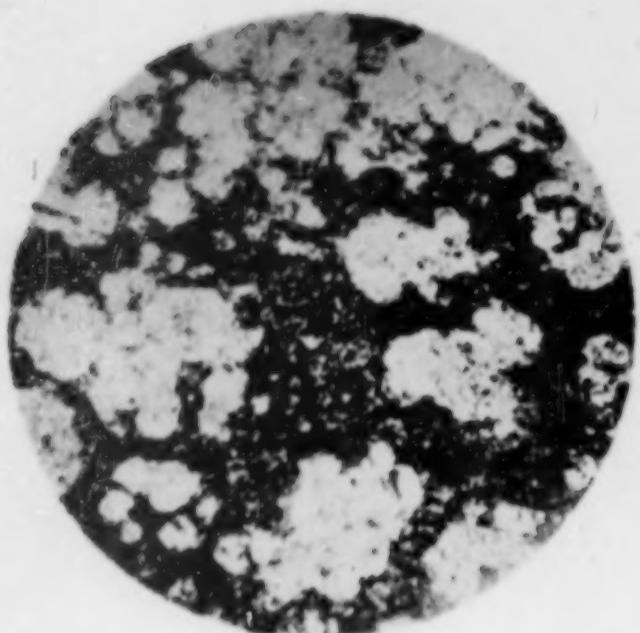


Fig. 1.
80% Mg. + 20% Sn.
50fache Vergrösserung.

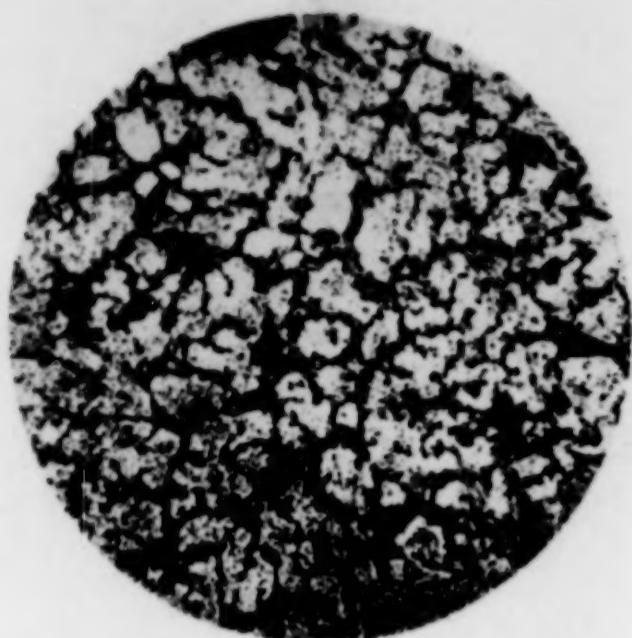


Fig. 2.
40% Mg. + 60% Sn.
40fache Vergrösserung.

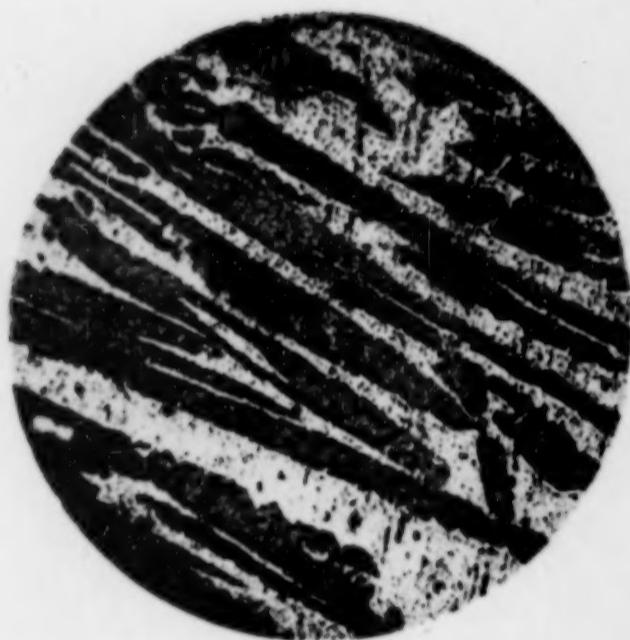


Fig. 3.
10% Mg. + 90% Sn.
35fache Vergrösserung.

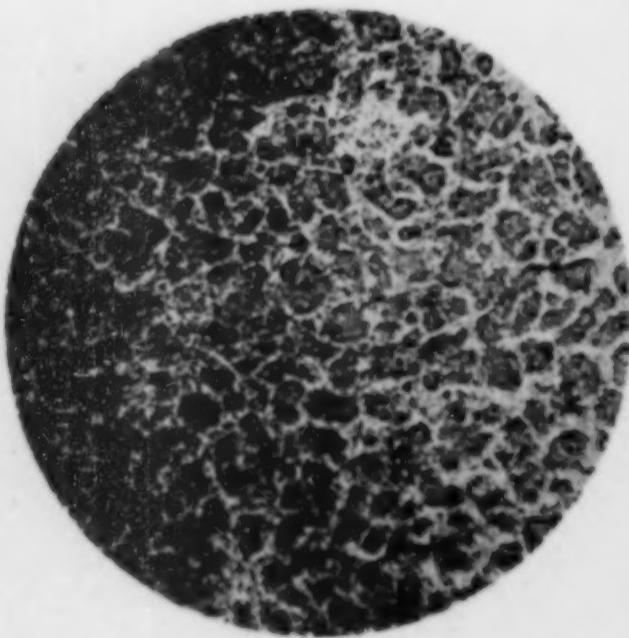


Fig. 4.
1% Mg. + 99% Sn.
50fache Vergrösserung.

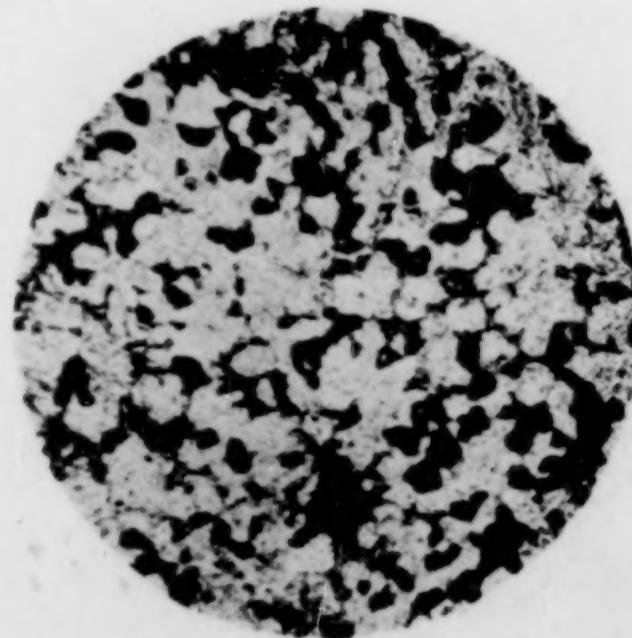


Fig. 5.
15,18% Tl. + 84,82% Mg.
60fache Vergrösserung.



Fig. 6.
26,37% Tl. + 73,63% Mg.
50 fache Vergrösserung.



Fig. 7.
29,13% Tl. + 70,87% Mg.
35 fache Vergrösserung.



Fig. 8.
36,00% Tl. + 64,00% Mg.
40 fache Vergrösserung.

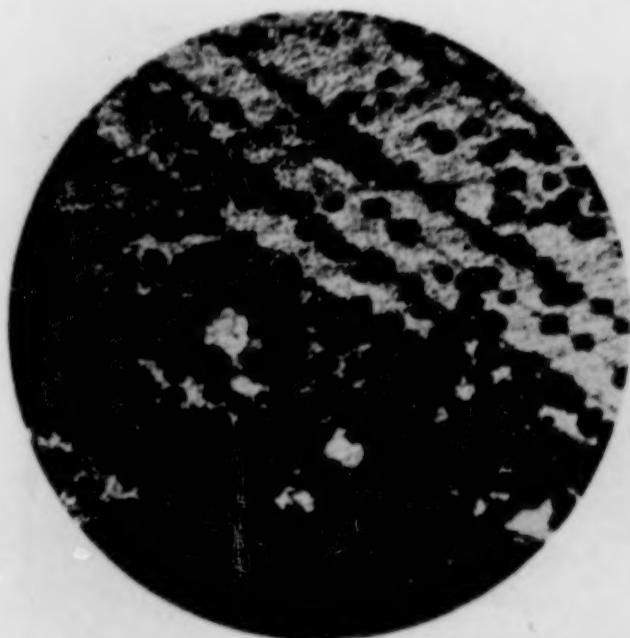


Fig. 9.
45,52% Tl. + 54,48% Mg.
50 fache Vergrösserung.

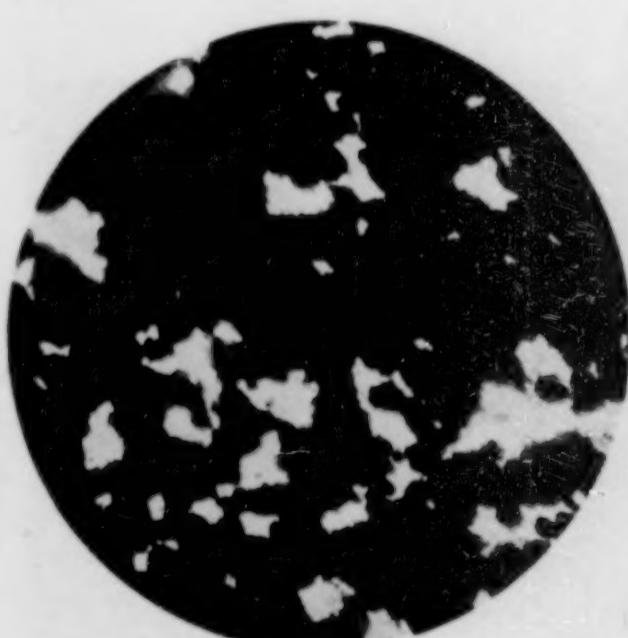
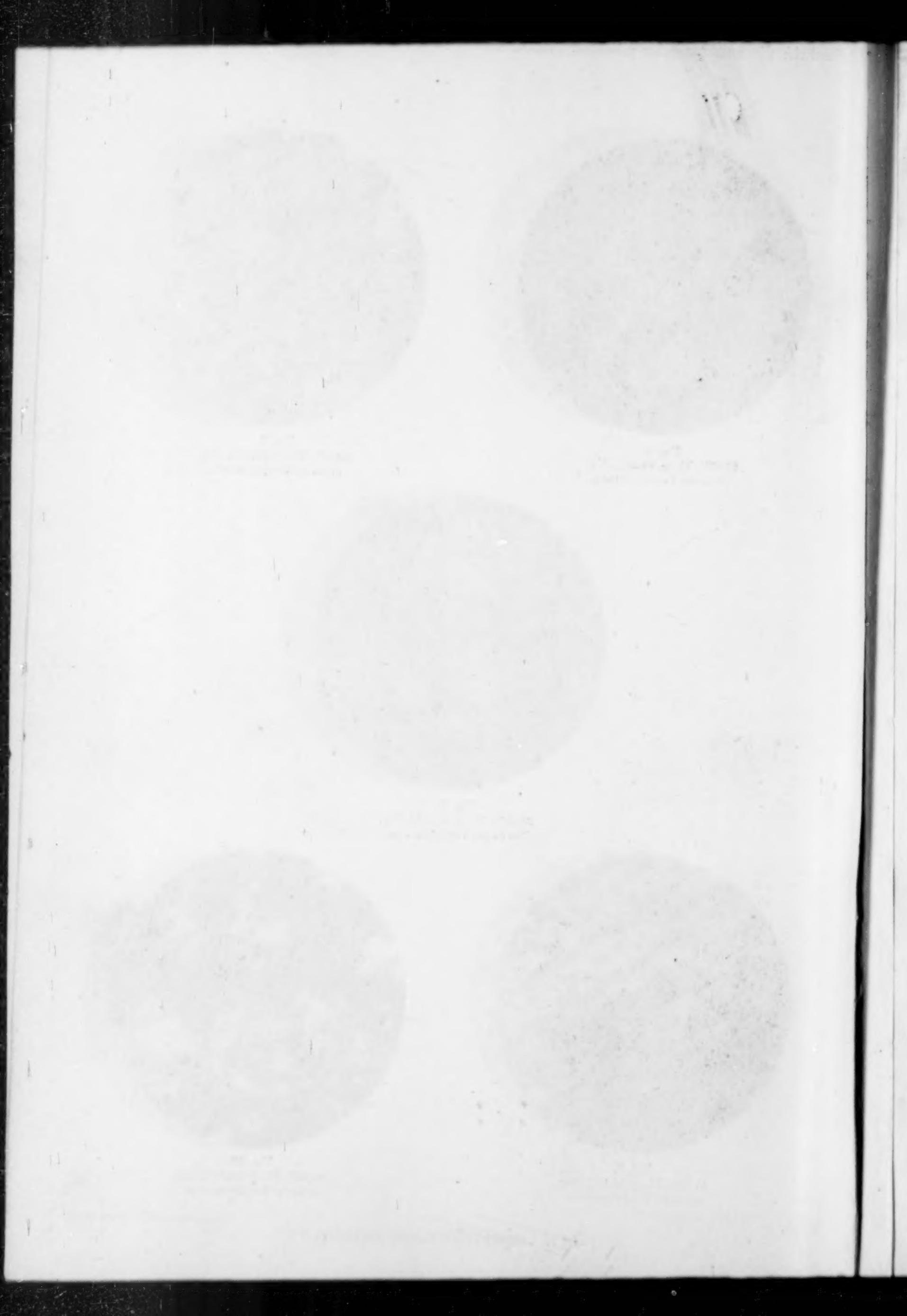


Fig. 10.
45,52% Tl. + 54,48% Mg.
50 fache Vergrösserung.

Grube.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig



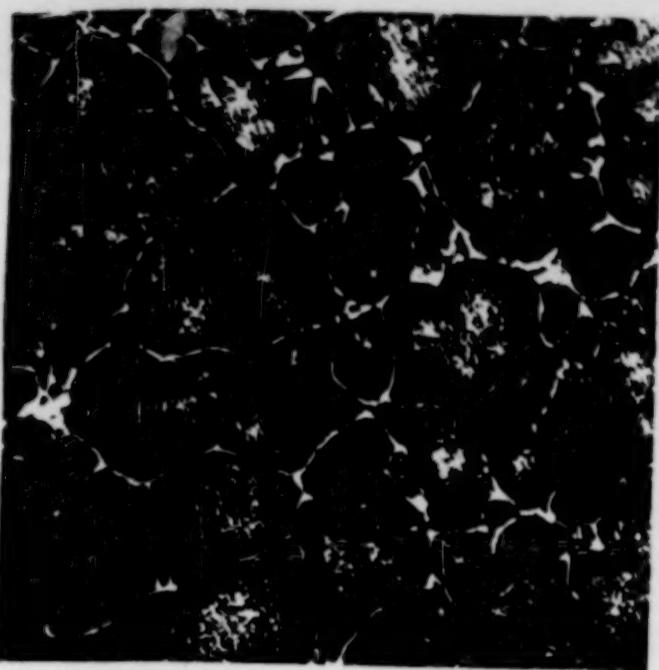


Fig. 1.
2,25% Sn. V. 70.

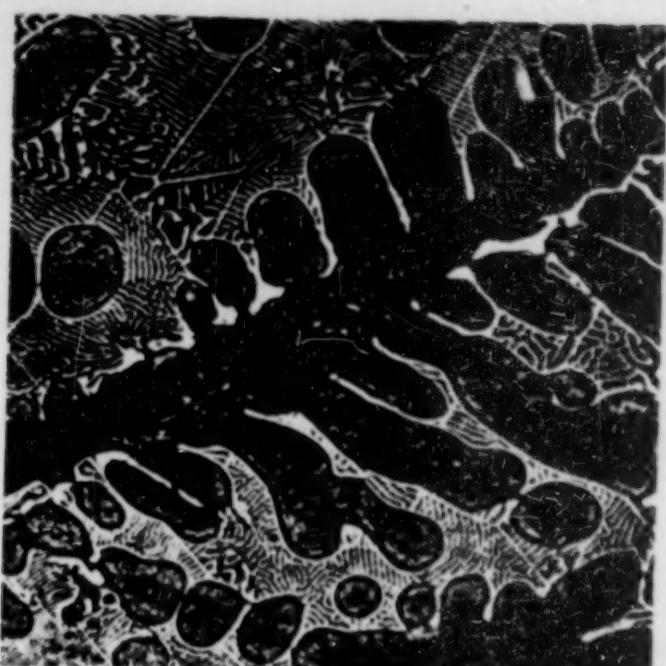


Fig. 2.
6% Sn. V. 100.

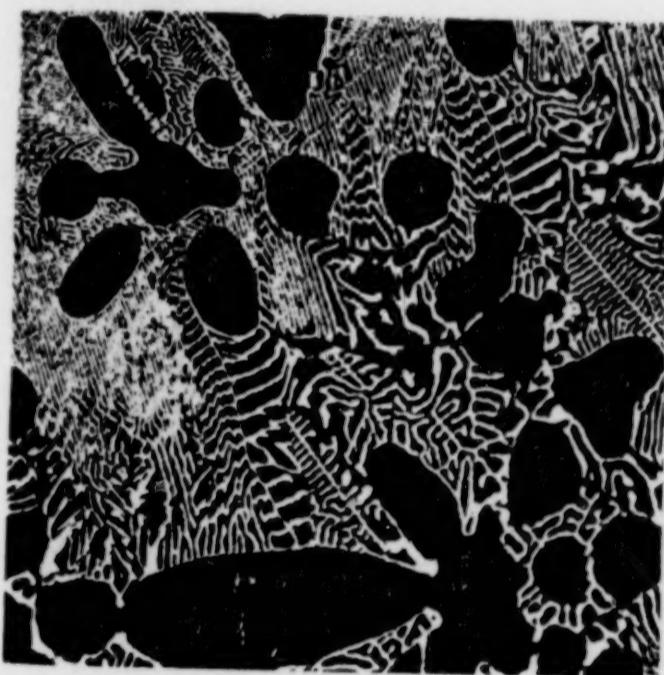


Fig. 3.
8% Sn. V. 100.

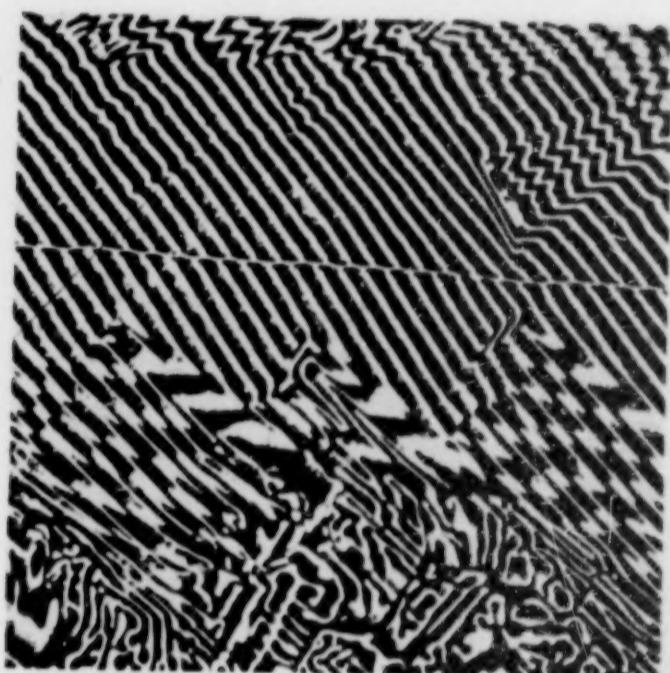


Fig. 4.
12% Sn. V. 170.

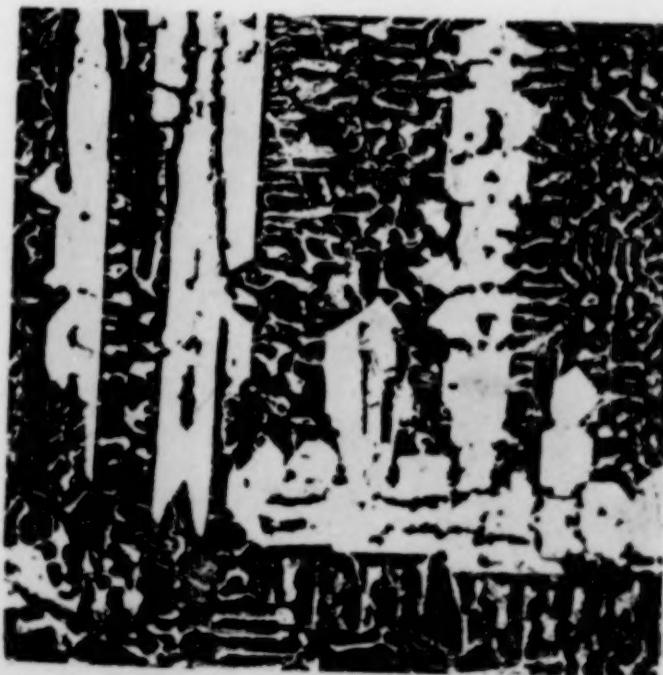


Fig. 5.
13% Sn. V. 70.

Kurnakow.

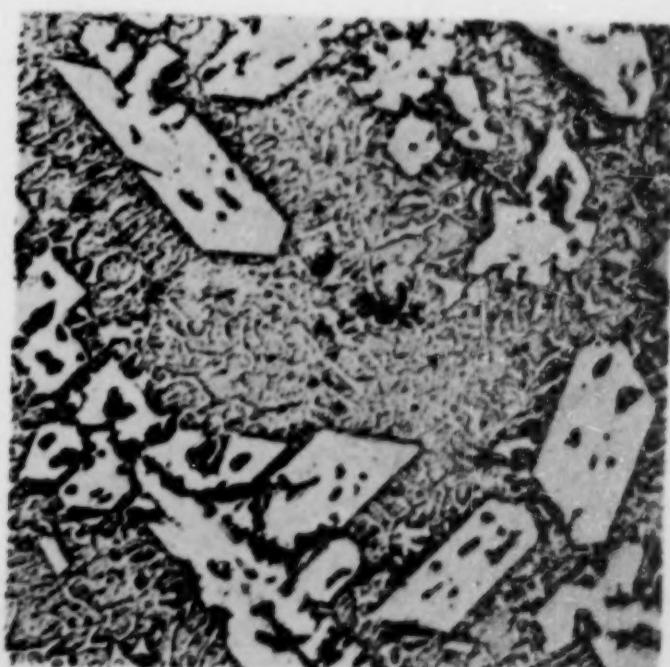
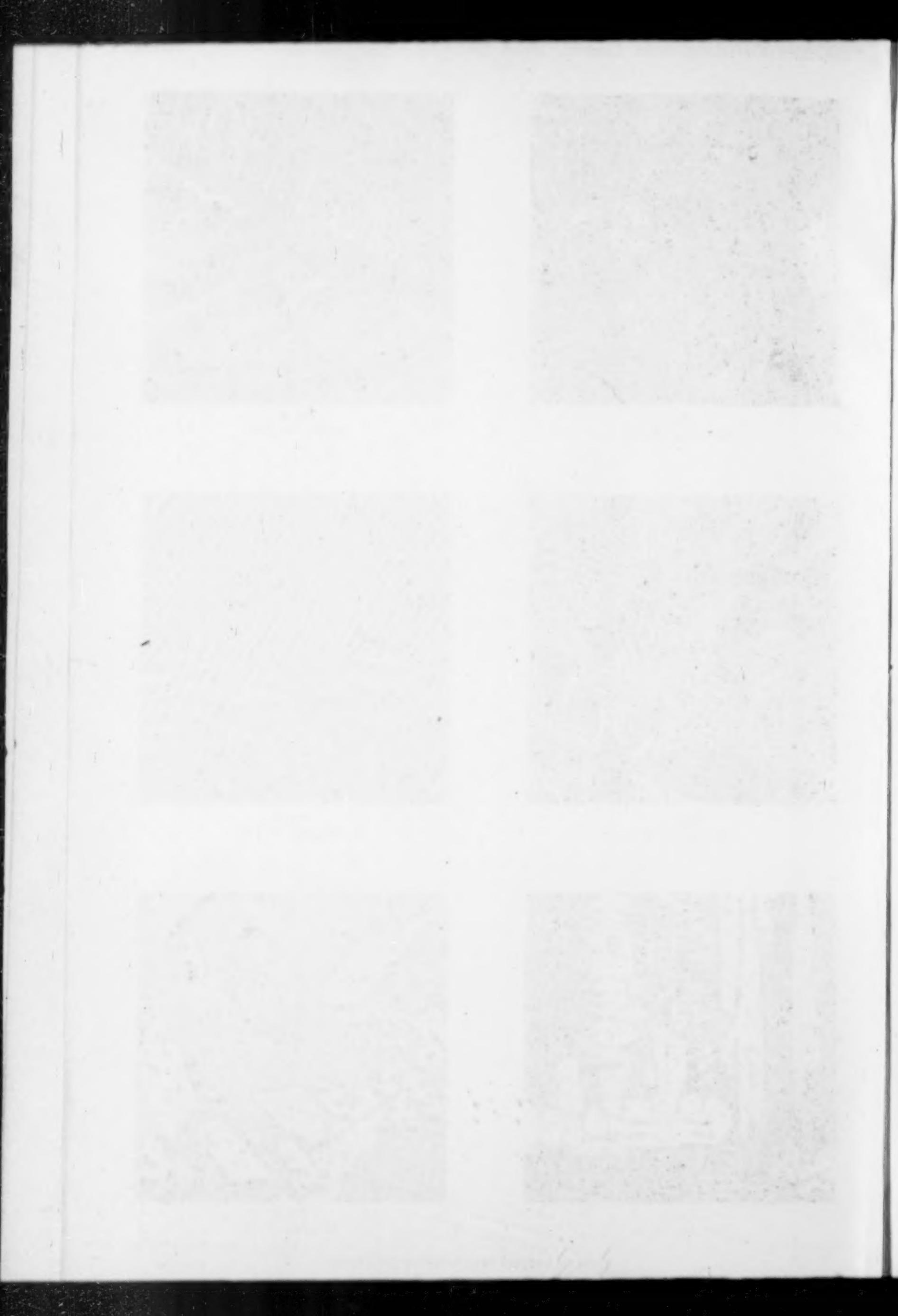


Fig. 6.
15% Sn. V. 70.



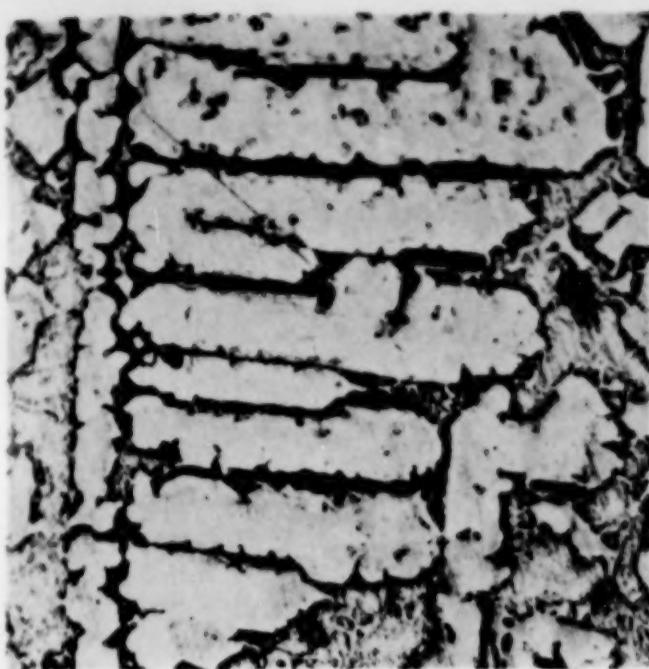


Fig. 7.
17% Sn. V. 70.

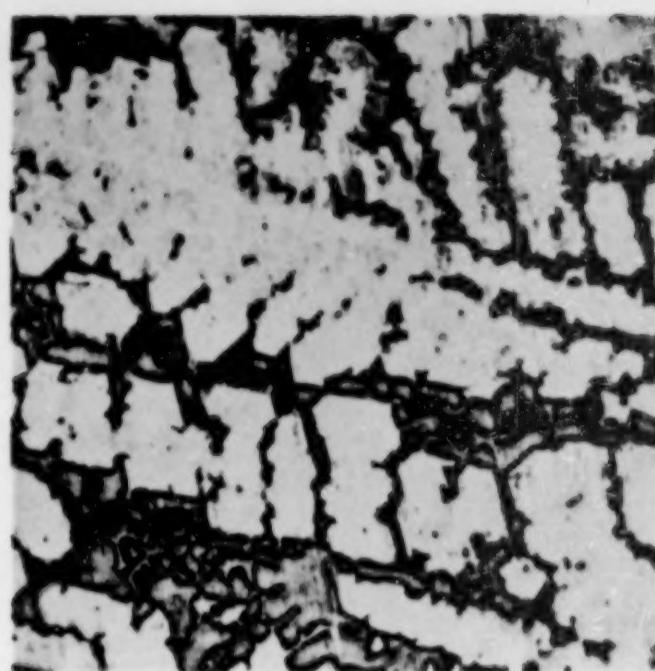


Fig. 8.
20% Sn. V. 60.

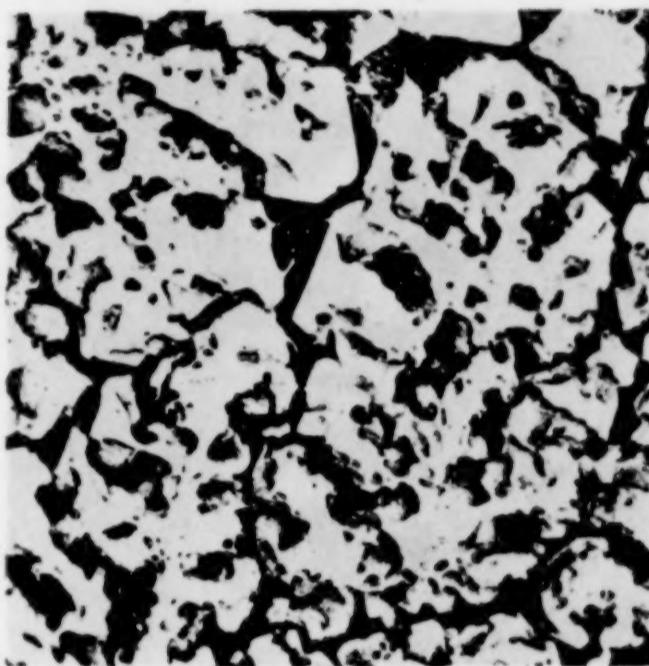


Fig. 9.
25% Sn. V. 70.

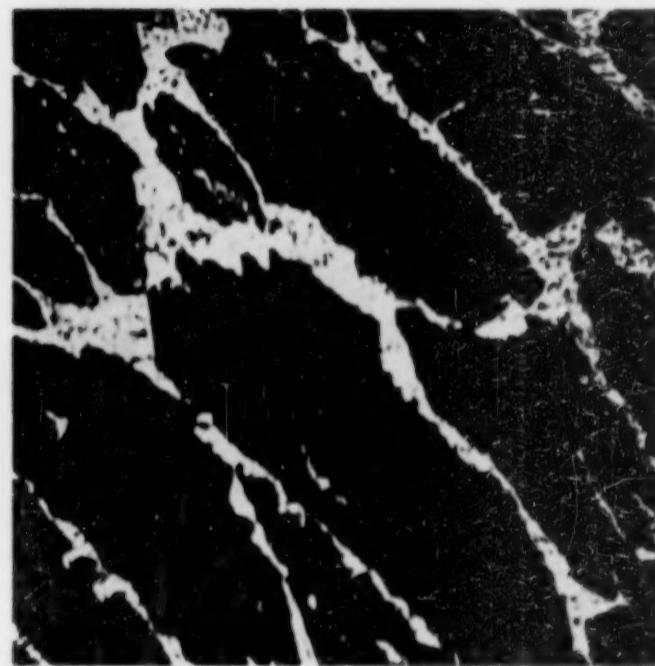


Fig. 10.
50% Sn. V. 40.

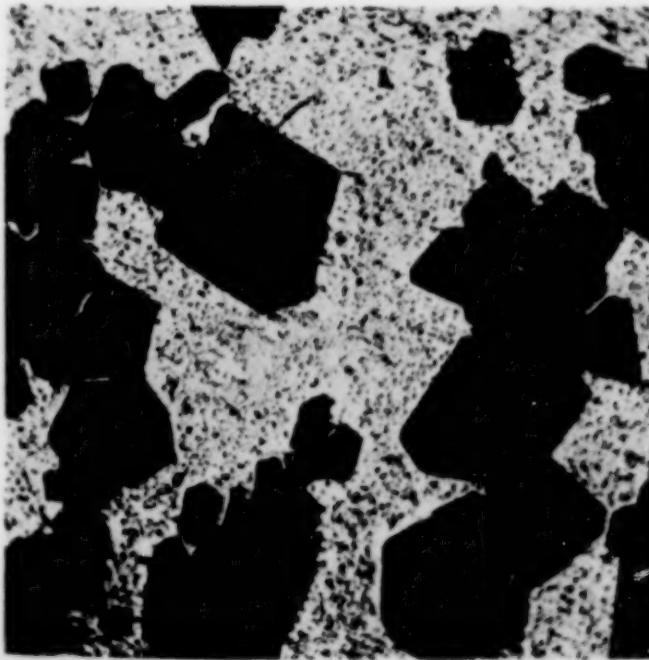
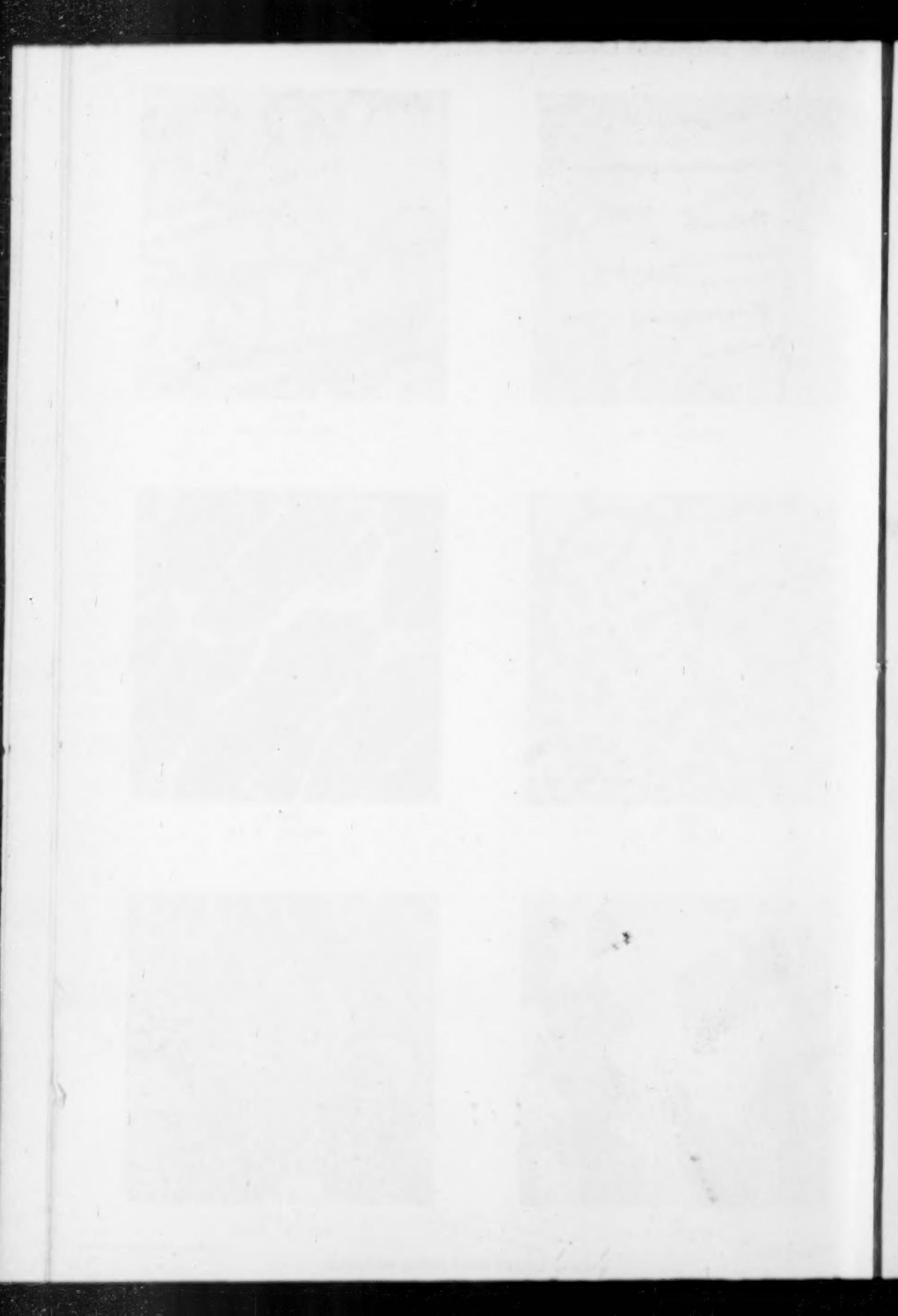


Fig. 11.
67% Sn. V. 45.



Fig. 12.
20% Pb. V. 110.

Kurnakow.



OCT 4 1905

Band 46. (**Schlussheft von Band 46.**) Heft 4.

Zeitschrift

für

~~958~~
1007

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELLEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und Richard Lorenz

in Göttingen

in Zürich.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 18. September 1905. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzel Preis dieses Heftes M. 3.50.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Hermann Grossmann und Fritz Hünseler, Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen. (24. Juli 1905.)	361
R. Abegg und J. F. Spencer, Zur Kenntnis der Thalliumoxalate. Mit 1 Figur im Text. (20. Juli 1905.)	406
K. Mölkemeyer, Über Tellur-Wismut. I. Mit 1 Figur im Text. (3. August 1905.)	415
S. E. Moody, Jodometrische Bestimmung von Aluminium in Aluminium- chlorid und Aluminiumsulfat. (10. Juli 1905.)	423
Adolf Junius, Beiträge zur Kenntnis der Molybdate. (30. Juli 1905.) .	428
Rudolf Ruer und Max Levin, Zur Kenntnis der Zirkonschwefelsäuren. (12. August 1905.)	449
Rudolf Ruer, Das Zirkonoxychlorid als Mittel zum Nachweise der Zirkonerde. Mit 1 Figur im Text. (12. August 1905.)	456
W. Herz und M. Knoch, Notiz über das Molekulargewicht des Queck- silberjodids. (23. Juni 1905.)	460
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 46.	

Dieses Heft ist ausgegeben am 18. September 1905.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 10. September 1905):

- J. Brown, Weitere Beiträge über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumpermanganat bei Gegenwart verschiedener anorganischer Salze. (27. August 1905.)
G. Tammann, Über die Anwendung der thermischen Analyse. III. (1. September 1905.)
A. H. W. Aten, Über Phasengleichgewichte im System Wismut und Schwefel.
(6. September 1905.)
Julius Meyer, Über eine Modifikation des Kalomels. (6. September 1905.)
Julius Meyer, Über die Flüchtigkeit des Indiumoxydes. (6. September 1905.)
E. Groschuff, Über die Jodsäure. (8. September 1905.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von ausländischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Büchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zu schicken

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.